

SÉRIE A, N° 157

N° D'ORDRE :

179

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Robert F. LE GUYON

Ingénieur-chimiste diplômé.

Ancien pensionnaire de la Fondation Thiers.

1^{re} THÈSE. — MICRO-ANALYSE VOLUMÉTRIQUE ET CENTRIFUGO-
VOLUMÉTRIE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **8 juil** 1927 devant la Commission d'examen.

MM. GEORGES URBAIN.... *Président.*

HENRI MOUTON } *Examineurs.*
MAURICE JAVILLIER. }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1927

SÉRIE A, N° 157

N° D'ORDRE :

179

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Robert F. LE GUYON

Ingénieur-chimiste diplômé.

Ancien pensionnaire de la Fondation Thiers.

1^{re} THÈSE. — MICRO-ANALYSE VOLUMÉTRIQUE ET CENTRIFUGO-
VOLUMÉTRIE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 JUIL 1927 devant la Commission d'examen.

MM. GEORGES URBAIN... *Président.*

HENRI MOUTON } *Examinateurs.*
MAURICE JAVILLIER. }

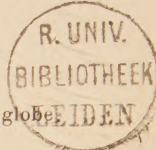
PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1927



MM.

Doyen..... CH. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires... P. APPELL, M. MOLLIARD.

Profess. honoraires. { P. PUISEUX, H. LEBESGUE.
V. BOUSSINESQ. A. FERNBACH.
A. JOANNIS. A. LEDUC.
H. LE CHATELIER. G. SAGNAC.

	E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
	G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	P. JANET.....	Electrotechnique générale.
	F. WALLERANT...	Minéralogie.
	H. ANDOYER.....	Astronomie.
	P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
	E. HAUG.....	Géologie.
	GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	M. CAULLERY.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés)
	C. CHABRIE.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie minérale.
	ÉMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	L. MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	H. ABRAHAM.....	Physique.
	M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
	L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
	E. VESSIOT.....	Théorie des groupes et calc. des variat.
	A. COTTON.....	Physique générale.
	J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	CHARLES FABRY...	Physique.
	CHARLES PÉREZ...	Zoologie.
	LÉON BERTRAND...	Géologie appliquée et géolog. régionale.
	R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
	E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
	P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
	E. BLAISE.....	Chimie organique.
	P.-A. DANGEARD..	Botanique.
	P. MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
	P. WINTREBERT...	Anatomie et histologie comparées.
	O. DUBOSCQ.....	Biologie maritime.
	G. JULIA.....	Mathématiques générales.
	A. JOB.....	Chimie générale.
	A. MAILHE.....	Etude des combustibles.
	L. LUTAUD.....	Géographie physique.
	EUGÈNE BLOCH....	Physique théorique et phys. céleste.
	N.....	Mécanique des fluides et applications.
	E. HÉROUARD..	Zoologie.
	E. PECHARD....	Chimie (Ens. P. C. N.)
	V. AUGER.....	Chimie analytique.
	M. GUICHARD....	Chimie minérale.
	A. GUILLET.....	Physique.
	C. MAUGUIN....	Minéralogie.
	L. BLARINGHEM	Botanique.
	A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.
	A. DEREIMS....	Géologie.
	R. DONGIER....	Physique du globe.
	A. DENJOY.....	Calcul diff. et int.
	H. BENARD.....	Physique (P.C.N.).
	E. DARMOIS.....	Physique.
	G. BRUHAT.....	Physique.
	H. MOUTON.....	Chimie physique.
	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
	M. JAVILLIER....	Chimie biologique.
	A. DUFOUR.....	Physique (P.C.N.).
	F. PICARD.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
	ROBERT-LÉVY....	Zoologie.
	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
	A. GUILLIERMOND.	Botanique (P.C.N.).
	A. DEBIERNE.....	Radioactivité.

Secrétaire..... DANIEL TOMBECK,

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

ALEXANDRE LE GUYON

Receveur des Domaines à Paris (1860-1924)

qui m'a incité à faire des études de Chimie,
je dédie ce travail.

A MONSIEUR G. URBAIN

Membre de l'Institut

Professeur de Chimie Minérale à la Sorbonne.

Hommage très respectueux.

A MONSIEUR M. JAVILLIER

Professeur à la Sorbonne

Directeur du laboratoire de Chimie physiologique,
à l'Institut des recherches agronomiques.

*Hommage de respectueuse reconnaissance,
pour m'avoir admis dans son laboratoire,
et m'avoir aidé de ses conseils et de ses
encouragements.*

A MONSIEUR A. RÉBELLIAU

Membre de l'Institut

Directeur de la Fondation Thiers.

*Hommage de ma vive et
respectueuse gratitude.*

Que M. le Docteur FERNAND CATHELIN, Chirurgien en chef
de l'Hôpital d'Urologie,

M. JULIEN J. CHAMPENOIS, Directeur pour les États-
Unis de l'Office National des Universités et Écoles
Françaises à New-York City,

M. le Docteur NOGUÉS, rapporteur à la Commission
des Bourses Soudry à l'Association des Médecins de
la Seine,

MM. les membres du CONSEIL D'ADMINISTRATION DE LA
FONDATION THIERS.

reçoivent ici le témoignage de ma vive gratitude pour
le soutien matériel et moral qu'ils m'ont donné au
cours de mes études.

Ce travail a été effectué dans sa presque totalité pendant
mon séjour à la Fondation Thiers. Grâce à une sub-
vention spéciale que m'a accordée le *Conseil de la Fon-
dation Thiers* j'ai pu aller en Autriche visiter les labo-
ratoires viennois, et en particulier celui du professeur
F. PREGL, à Graz. Cette visite a exercé sur moi une
influence décisive et m'a orienté vers la microanalyse.
Aussi ai-je à cœur de remercier ici M. le professeur
F. PREGL de son charmant accueil, et M. A. RÉBELLIAU
et le *Conseil de la Fondation Thiers* de leur bienveil-
lante générosité.

Je tiens aussi à remercier le *Conseil de la Faculté des
Sciences de Paris* de m'avoir attribué une bourse
Commercy et de m'avoir ainsi permis de terminer ce
travail.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

MICRO-ANALYSE VOLUMÉTRIQUE ET CENTRIFUGO-VOLUMÉTRIE

Par M. Robert F. LÉ GUYON.

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

A) *Origine de ce travail.* — Comment une étude sur le phosphore urinaire et la recherche d'une micro-méthode de dosage ont-elles pu nous conduire à des travaux de chimie analytique pure et à l'énoncé d'un principe général que nous avons appelé la « centrifugo-volumétrie » ? Il nous paraît indispensable d'exposer très brièvement la genèse de ce travail. Nous répondrons ainsi par avance à la critique que l'on pourrait formuler de voir réunies dans une même thèse toute une série d'expériences assez diverses. Et nous mettrons plus aisément en lumière l'idée directrice qui a dominé ces expériences : simplifier les procédés analytiques par la mise en œuvre de microméthodes volumétriques suffisamment rapides et précises pour être appliquées à des recherches biologiques ou physiologiques.

On a dit que la science progressait rarement en ligne droite. L'association des idées conduit à des expériences multiples qui semblent souvent s'éloigner du but initiale-

ment visé. Tous les chimistes et plus largement tous les chercheurs de toutes les branches de la science en ont fait l'expérience depuis les auteurs des plus humbles travaux jusqu'à ceux des plus grandes découvertes. La genèse de ce modeste travail en sera une fois de plus l'illustration.

B) *L'idée de cette thèse* nous est venue d'une façon assez curieuse.

Chaque année nous donnions dans les *Travaux annuels de l'Hôpital d'Urologie* que publie notre maître le Docteur FERNAND CATHELIN, un article de chimie urinaire. Tous les sujets avaient été successivement traités par notre prédécesseur M. GAUVIN, par notre ami et collaborateur M. RENÉ RAFFLIN et par nous-même. Seul, le phosphore de l'urine restait à traiter. Ayant rédigé un article sur les « Phosphates urinaires » ⁽¹⁾ nous avons été amené à essayer les différentes méthodes analytiques que nous avons reproduites, en particulier les méthodes colorimétriques de M. DENIGÈS, la méthode « céruléomolybdique » et la méthode « phospho-strychnomolybdique » ainsi que la méthode de M. H. COPAUX.

Nous voulions étudier l'élimination du phosphore dans les urines dites cathétérisées, c'est-à-dire divisées de chaque rein par sondage après cystoscopie. Nous espérions par là arriver à mieux connaître le métabolisme du phosphore dans l'organisme, et contribuer à donner quelques éclaircissements nouveaux à la pathogénie des affections rénales, des reins chirurgicaux en particulier. Or la quantité d'urine prélevée par cathétérisme est en général assez faible, de 5 à 10 cm³ en moyenne, sauf dans le cas des reins polyuriques. Elle est fonction du temps (le rein sécrète en moyenne 16 gouttes d'urine par minute), et l'on ne peut évidemment pas trop prolonger un cathétérisme sur un malade.

Sur des quantités d'urine aussi faibles, et qui étaient encore

(1) ROBERT F. LE GUYON. Phosphate surinaires, in 7^e série des *Travaux annuels de l'Hôpital d'Urologie*, pp. 162 à 186, Paris, Baillièrre et Cie, édit. 1925.

diminuées par les prélèvements pour dosages obligatoires de l'urée et des chlorures, il était impossible de doser les phosphates par la méthode classique de LECOMTE ⁽¹⁾ au nitrate d'urane modifiée par PINCUS ⁽²⁾, couramment employée en chimie médicale. Cette méthode est inapplicable sur des quantités d'urine inférieures à 25 cm³ et sa précision est assez peu satisfaisante lorsqu'on emploie la teinture de cochenille proposée par CH. MALOT ⁽³⁾ comme indicateur. Le procédé à la touche sur du ferrocyanure de potassium est un peu plus précis, et c'est celui que nous avons utilisé pour faire des dosages comparatifs avec la méthode de M. COPAUX et avec notre méthode argentométrique (voir 2^e partie, chapitre II, dernier paragraphe). La méthode gravimétrique au phosphate ammoniaco-magnésien (SCHMITZ ⁽⁴⁾) nécessite aussi une prise d'essai variant entre 30 et 50 cm³ et la longueur du mode opératoire exclut cette excellente méthode pondérale des procédés en usage dans les laboratoires cliniques des hôpitaux.

N'ayant rencontré aucune méthode à la fois précise et pratique pour doser l'acide phosphorique dans les urines cathérisées, nous avons été tout naturellement conduit à découvrir des procédés susceptibles de nous permettre de réaliser l'étude projetée. C'est ainsi que nous avons été amené à prier M. le professeur M. JAVILLIER de nous accueillir dans son laboratoire où il étudie de son côté diverses questions relatives à la biochimie du phosphore. Des recherches de chimie urinaire, normale et pathologique nous ont poussé vers des travaux de chimie analytique pure. La macrochimie nous a, comme beaucoup, conduits à la microchimie.

(1) LECOMTE (CH.), *De l'emploi de l'azotate d'uranium dans la recherche et le dosage de l'acide phosphorique et des phosphates*, 1853, Rignoux éd., Paris, 55 p.

(2) PINCUS, *Massanalytische Bestimmung der Phosphorsäure durch Essigsäures Uranoxyd*, *J. f. prak. Chem.*, 1859, t. LXXVI, p. 104.

(3) MALOT, (CH.) *Bull. Soc. Elèves Ecole des mines*, 1887, p. 31.

(4) SCHMITZ, *Zeitsch. f. analy. Chem.*, 1906, p. 512.

C) *La microchimie*. — La microchimie est une science relativement récente. C'est au norvégien IVAR BANG, professeur à la Faculté de Lund, que revient le mérite d'avoir établi et vulgarisé les microméthodes. Il avait travaillé avec FRÉSÉNIUS à Wiesbaden et avec HAMMARSTEN à Upsala. Il mourut prématurément à l'âge de 49 ans et ne laissa que peu de travaux, en particulier une monographie sur les « micro-méthodes » ⁽¹⁾.

Un autre microchimiste éminent, le professeur FRITZ PREGL, a découvert toute une série de méthodes microchimiques applicables à la chimie organique, méthodes qu'il a résumées dans un ouvrage récent ⁽²⁾. Ayant été le voir à son laboratoire de la Faculté de Médecine de Graz (Autriche), il nous montrait avec satisfaction qu'un « micro-Dumas » donnait des résultats plus précis qu'un « macro-Dumas ». Et c'est là une constatation que l'expérience confirme dans toutes les méthodes microchimiques, et qu'on est en droit de généraliser. On obtient toujours des résultats comparables à ceux des méthodes macrochimiques à la condition de bien observer les détails de la technique. Cette technique ne nécessite pas une aptitude spéciale. N'importe quel chimiste peut l'appliquer, et bien plus, le professeur FRITZ PREGL nous disait qu'un chimiste ayant le choix entre deux méthodes, l'une macrochimique, l'autre microchimique, et les connaissant toutes deux pour les avoir également essayées, donnait toujours la préférence à la méthode microchimique.

Les analyses biologiques, telles que celles d'urine, de sang, de liquide céphalo-rachidien, de salive, etc..., peuvent et doivent être effectuées par des microméthodes ou tout au moins des semi-microméthodes qui permettent d'effectuer

⁽¹⁾ IVAR BANG, *Methoden zur Microbestimmung einiger Blutestandteile*, Wiesbaden, 1916, J. F. Bergmann.

⁽²⁾ FRITZ PREGL, *La micro-analyse organique quantitative*, traduction française de la 2^e édition allem., par G. Welter, Paris, 1923, Presses Universitaires de France.

des recherches sur des quantités de liquides ou de sécrétions biologiques relativement faibles, ou d'étudier par exemple la sécrétion urinaire toutes les heures.

D) *Méthodes microchimiques.* — Les méthodes microchimiques peuvent être divisées en quatre catégories suivant les principes auxquels elles se rattachent : la gravimétrie, la colorimétrie, l'opacimétrie et la volumétrie. Leur précision dépend de la précision des appareils ou moyens de mesure employés.

a) *Les microméthodes pondérales ou gravimétriques* sont possibles depuis la construction des microbalances de KULMAN. A cette catégorie se rattachent les méthodes découvertes par IVAR BANG et par FRITZ PREGL auxquelles nous faisons allusion plus haut.

Elles sont assez longues et nécessitent une pratique spéciale. Nous nous en sommes fait une idée pendant notre court séjour à Graz, dans le laboratoire du professeur PREGL. Les prix des microbalances sont assez élevés. Nous connaissons en France deux installations d'analyse microchimique, avec microbalances françaises construites par LONGUE, celle du professeur GABRIEL BERTRAND à l'Institut Pasteur et celle du professeur M. NICLOUX à Strasbourg, dont l'organisation est conçue sur le modèle établi par le professeur F. PREGL

b) *Les méthodes microchimiques colorimétriques* sont innombrables. Pour le phosphore, par exemple, citons la méthode de R. D. BELL et E. A. DOISY ⁽¹⁾, et la méthode céruléo-molybdique de M. DENIGÈS ⁽²⁾.

Elles nécessitent d'ordinaire l'emploi d'un colorimètre dont presque tous les laboratoires sont actuellement pourvus

(1) R. D. BELL et E. A. DOISY, Rapid colorimetric method for the determination of phosphorus in urine and blood, *J. Biol. Chem.*, vol. XLIV, 1920, p. 55.

(2) G. DENIGÈS, Réaction de coloration extrêmement sensible des phosphates et des arsénates, *C. R. Ac. Sc.*, 1910, t. CLXXI, p. 802 ; *Ann. chim. analy.*, 1921, p. 275 et *C. R. Soc. Biol.*, vol. LXXXIV, p. 875.

Elles permettent souvent des déterminations quantitatives portant sur des quantités très petites de matière, mais le pourcentage d'erreur peut être assez élevé. Le sens des couleurs est assez peu développé chez l'homme. A ce défaut général s'ajoute un coefficient d'erreur individuelle assez considérable et qui se met nettement en évidence lorsqu'on fait faire le même dosage colorimétrique par deux ou plusieurs individus.

c) Les mêmes reproches s'adressent aux méthodes opacimétriques dont le type est la méthode phospho-strychno-molybdique de M. Denigès⁽¹⁾ ou la méthode clinique du dosage de l'albumine par comparaison avec une échelle opacimétrique.

d) Aux microméthodes volumétriques vont nos préférences, cela pour 3 raisons :

1) Elles exigent un appareillage relativement simple : les micro-burettes ;

2) Elles sont d'une grande précision ;

3) Elles demandent un temps très court.

Par la substitution de la mesure d'un volume à une pesée elles évitent l'emploi d'une microbalance.

C'est à ce groupe de méthodes qu'appartiennent les trois méthodes que nous citons ci-dessous à titre d'exemple :

Le professeur FRITZ PREGL a mis parfaitement au point un micro-Kjeldahl pour le dosage de l'azote avec des liqueurs d'acide chlorhydrique et de soude N/70⁽²⁾.

Mme SØRENSEN⁽³⁾ a indiqué en 1925 un micro-dosage du phosphore. L'acide phosphorique est précipité à l'état de

(1) G. DENIGES, *Bull. Soc. Pharmacie de Bordeaux*, 1910, p. 195-198 et *Leçons d'analyse qualitative*, 1920, pp. 167-173, Maloine, éd.

(2) FRITZ PREGL, *La micro-analyse organique quantitative*, trad. franç., 2^e éd. allemande, par G. Welter, Paris, Presses Universitaires de France, 1923.

(3) MARGRETHE SØRENSEN, On the determination of small quantities of phosphorus in proteins, *C. R. des travaux du Laboratoire Carlsberg*, 1925, vol. XV, n° 10, pp. 1-6.

phosphomolybdate d'ammonium ; le phosphomolybdate est dissous dans l'ammoniaque ; le gaz ammoniac est déplacé par un excès de soude N/25 et cet excès est dosé avec de l'acide sulfurique N/25. M. MACHEBŒUF ⁽¹⁾ a récemment perfectionné cette méthode.

M. le professeur M. NICLOUX a donné tout dernièrement (avril 1927) un micro-dosage du carbone ⁽²⁾ par *voie volumétrique*. Il fait dégager CO² dans une solution de BaCl² qu'il titre ensuite par KOH N/20. Cette méthode micro-analytique : « simple, rapide, suffisamment exacte, permet le dosage du carbone non seulement sur une substance carbonée mais encore sur sa *dissolution aqueuse* (ce qu'il était impossible de faire dans une micro-combustion de PREGL) ». Elle va permettre de doser le carbone total dans les urines normales ou pathologiques.

Nous allons exposer dans la 2^e partie de cette thèse de nouvelles méthodes de dosages volumétriques que nous avons étudiées en vue d'en faire des microméthodes, et, dans notre 3^e partie, nous allons traiter d'un principe nouveau de dosage volumétrique : « la centrifugo-volumétrie », qui s'applique particulièrement bien à la micro-analyse.

(¹) M. MACHEBŒUF, Recherches sur les composés phosphorés du sang normal, *Th. Méd. Paris*, 1927.

(²) M. NICLOUX, Microdosage du carbone. Applications. *C. R. Ac. Sc.*, 1927, t. CLXXXIV, p. 890.

DEUXIÈME PARTIE

QUELQUES NOUVELLES MÉTHODES DE DOSAGE VOLUMÉTRIQUE PAR PRÉCIPITATION LEUR APPLICATION EN MICROANALYSE

Méthodes directes, méthodes par différence et méthodes indirectes. — Les méthodes macro ou micro-volumétriques *par précipitation* sont soit des méthodes directes, soit des méthodes par différence.

Les **méthodes directes** consistent à verser une liqueur titrée dans une liqueur à doser et à apprécier par une méthode appropriée le terme de la réaction ⁽¹⁾.

Pour apprécier ce terme on utilise :

a) Soit un indicateur dont la *variation de teinte* indique le terme de la réaction. Ex. : l'alun de fer ammoniacal qui donne une coloration rouge avec le moindre excès de sulfo-cyanure de potassium dans le dosage de l'argent par la méthode de Volhard.

b) Soit un indicateur qui, au terme de la réaction, indiquera celui-ci par la *formation d'un précipité* coloré (réaction de post-précipitation). Ex. : le dosage du chlore par la méthode de Mohr. L'indicateur employé est quelques gouttes d'une solution de phosphate ou de chromate alcalin.

c) Soit le procédé dit à *la touche*. Ex. : titrage de l'acide phosphorique par le nitrate d'urane avec touche sur du ferrocyanure de potassium.

(1) Voir V. AUGER, *Les principes de l'analyse chimique*, Colin éd., Paris, 1921, pp. 74-76.

d) Soit la *disparition de la coloration* due à l'élément à doser lui-même, ou l'*apparition de la coloration* due à un excès du réactif précipitant. Ex. : le dosage des anions chromiques par précipitation par une solution titrée d'un sel de baryum et le dosage inverse, dosages que nous donnons plus loin.

e) Soit par l'*absence de louche* quand on ajoute un excès de réactif dans la liqueur claire.

Voici comment M. V. Auger ⁽¹⁾ s'exprime sur ce procédé : « La réaction débute par un précipité ; elle est terminée dès qu'il cesse de se former : l'indication est alors beaucoup plus difficile à percevoir. . Il faut agiter vivement la solution et attendre, après chaque addition de réactif, que le précipité formé se dépose, pour constater si une nouvelle addition produira ou non un trouble. »

M. Auger cite comme exemple la précipitation de l'argent par une solution de chlorure de sodium. C'est le procédé de Gay-Lussac ⁽²⁾.

Sans même songer à la méthode de Gay-Lussac (nous travaillions alors sur l'acide phosphorique), nous avons eu l'idée d'employer la centrifugation après chaque addition de réactif et de généraliser ce procédé à toute réaction de précipitation totale pour laquelle on ne connaît pas d'indicateur. C'est ce que nous avons appelé « centrifugo-volumétrie » ⁽³⁾ et ce que nous avons appliqué à la microanalyse dans notre 3^e partie.

Les **méthodes par différence** se font sans séparation du précipité, ou avec séparation du précipité.

a) *Sans séparation du précipité* : on titre l'excès du réactif dans le liquide même où s'est effectuée la précipitation,

⁽¹⁾ V. AUGER, *loc. cit.*, p. 75.

⁽²⁾ GAY LUSSAC, *Introduction sur l'essai des matières d'argent par la voie humide*, Paris, 1832.

⁽³⁾ ROBERT F. LE GUYON, *C. R. Ac. des Sc.*, 1926, t. CLXXXIII, p. 361.

s'il ne se produit pas de double décomposition entre la combinaison précipitée et le réactif servant à déterminer l'excès. Ex. : dosage du chlore par la méthode de Charpentier-Volhard.

b). *Avec séparation du précipité* : on filtre, lave et essore, ce qui permet de titrer l'excès de réactif dans la liqueur filtrée.

La séparation du précipité par essorage permet aussi de redissoudre sur le filtre la combinaison précipitée et de titrer dans cette solution l'élément du réactif précipitant qui avait servi à précipiter le corps à doser. Ex. : précipitation de l'acide phosphorique par le nitrate d'argent, dissolution par l'acide nitrique du phosphate d'argent recueilli sur le filtre et titrage dans cette solution de l'argent par la méthode de Volhard. C'est le procédé que nous donnons ci-dessous. Mais ce n'est plus une méthode par différence c'est une méthode indirecte.

CHAPITRE PREMIER

TITRAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE PAR LE NITRATE D'ARGENT

Principe. — Vers la fin de l'année 1924 nous avons eu l'idée d'une méthode de dosage, avec application à l'urine, basée sur la précipitation simultanée des chlorures et des phosphates par le nitrate d'argent. Nous en avons publié le principe dans les *Travaux Annuels de l'Hôpital d'Urologie* de 1925 (1). Voici l'essentiel de cet exposé : « A notre laboratoire de l'Hôpital d'Urologie, nous avons très souvent l'occasion de faire l'analyse des urines cathétérisées de cha-

(1) ROBERT F. LE GUYON, Méthode de dosage simultané des chlorures et des phosphates dans les urines cathétérisées, 7^e série des *Trav. annuels de l'Hôpital d'Urologie*, 1925, pp. 176-177, Paris, Baillière, éd.

que rein. La plupart des fois nous ne disposons que d'une quantité relativement faible d'urine. Sur une moyenne de 5 à 10 cm³ d'échantillon nous sommes obligé de doser à la fois l'urée et les chlorures. Ayant voulu étudier d'une façon systématique l'élimination des phosphates par chaque rein dans les urines cathétérisées, il nous était impossible d'employer soit la méthode gravimétrique, soit la méthode à l'azotate d'urane qui nécessitent une prise d'essai de 50 cm³. Nous avons donc été amené à essayer de doser à la fois les chlorures et les phosphates sur le même prélèvement de 5 cm³ en cherchant à réaliser la précipitation et le dosage simultanés de ces deux éléments par le nitrate d'argent. »

« Voici le principe de cette méthode que nous n'avons pas encore définitivement mise au point : 1° on précipite en bloc par une solution titrée de nitrate d'argent, en présence d'un excès d'acétate de soude, tous les chlorures et phosphates contenus dans l'urine. Le chlorure d'argent blanc précipite d'abord, le phosphate d'argent jaune précipite ensuite. Soit x le nombre de centimètres cubes versés ; 2° on essore, et dans la liqueur filtrée, on dose, après lavages, l'excès d'azotate d'argent, en solution nitrique, en présence d'alun de fer, avec une solution titrée de sulfocyanure d'ammonium, absolument comme pour le titrage de la solution de nitrate d'argent par la méthode Charpentier-Volhard. Soit x_1 l'excès d'azotate d'argent employé ; 3° on solubilise sur le filtre, par l'acide nitrique, le précipité de phosphate d'argent : on dose dans la solution le nitrate d'argent ayant servi à précipiter les phosphates par CNSNH⁴ N/10 (méthode Charpentier-Volhard ordinaire). Soit x_2 la quantité de sulfocyanure nécessaire pour ce dosage. Nous avons donc :

$$x_2 = \text{PO}^4\text{Ag}^3$$

$$x - x_1 = \text{NaCl} + \text{PO}^4\text{Ag}^3$$

et

$$x - x_1 - x_2 = \text{NaCl.} \text{ »}$$

Le principe de notre méthode étant donné, nous allons faire l'historique des différents essais de dosage du phosphore par le nitrate d'argent, et donner notre mode opératoire.

Historique. — On sait depuis longtemps que le nitrate d'argent précipite les phosphates solubles à l'état de phosphate d'argent jaune, soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide nitrique.

PERROT (1881) le premier proposa une méthode de dosage basée sur cette réaction. Il précipitait les phosphates par une solution de nitrate d'argent en présence d'acide acétique, et titrait l'excès d'argent par NaCl. « Dans un flacon de 200 cm³ bouchant à l'émeri, on verse 100 cm³ de solution d'argent, on agite, il se produit le précipité jaune caractéristique de PO_4Ag_3 ; ce précipité déposé, on verse la solution salée au moyen d'une burette graduée jusqu'à cessation complète du précipité cailleboté ou du louche de chlorure d'argent; on opère du reste comme pour l'essai d'une monnaie, on lit sur la burette le volume de liqueur salée employée »⁽¹⁾. Perrot séparait les phosphates de calcium et de magnésium solubles dans l'acide acétique, des phosphates de fer et d'aluminium insolubles dans ce réactif. Il pouvait ainsi doser les différents phosphates minéraux, existant dans un minéral, mais cette méthode nécessitait des prises d'essai d'un volume trop considérable.

HOLLEMAN (1894)⁽²⁾ transformait l'acide phosphorique ou les phosphates mono-métalliques en phosphates di-métalliques, par la soude, et les précipitait par le nitrate d'argent en présence d'acétate de sodium. L'excès d'argent était titré par la méthode de Volhard.

LIEBERMANS (1909)⁽³⁾ versait un excès de nitrate d'argent

(1) PERROT (E.), 1881, *Compt. Rend. Acad. Sc.*, t. XCIII, p. 495.

(2) HOLLEMAN (A. F.), 1894, *Zeits. anal. Chem.*, Bd. XXXIII, S. 185.

(3) LIEBERMAN (P. V.), 1909, *Biochem. Zeits.*, Bd. XVIII, S. 44.

en présence d'un grand excès d'acide nitrique, qu'il neutralisait avec de l'eau ammoniacale en présence de papier de tournesol. Il titrait l'excès d'argent par la méthode de Volhard.

WILKIE (1910) (1) modifia la méthode de HOLLEMAN en neutralisant l'acide phosphorique ou la solution nitrique de phosphates, par la soude, avec la phtaléine du phénol comme indicateur. Il versait un excès de nitrate d'argent et de la soude diluée jusqu'à coloration rose faible. Il ajoutait 2 cm³ d'acide sulfurique et titrait l'excès d'argent par la méthode de Volhard.

KOLTOFF (2) a trouvé que les meilleurs résultats sont obtenus en neutralisant au rouge de phénol soit avant, soit après l'addition d'un excès de nitrate d'argent. La phénolphtaléine est dans ce cas un indicateur beaucoup moins satisfaisant. Au lieu de neutraliser avec un alcali, KOLTOFF emploie sans inconvénients 2 g. d'acétate de sodium. Dans la détermination argentométrique de l'acide phosphorique dans l'urine, il précipite d'abord H^3PO^4 à l'état de $MgNH^4PO^4$, qu'il dissout dans l'acide nitrique et neutralise au jaune de diméthyle. L'ionisation de Ag^3PO^4 est de l'ordre de 10^{-21} .

De tous ces modes opératoires la méthode de HOLLEMAN est la plus recommandable. Cependant les résultats obtenus avec elle sont loin d'être satisfaisants. Si l'on ajoute un excès considérable d'acétate de sodium, de l'acétate d'argent se trouve être précipité simultanément et l'on obtient des résultats trop forts. Avec un excès simplement modéré d'acétate de sodium, l'acide acétique libéré, quoique très dilué, dissout une quantité suffisante de phosphate d'argent pour donner des résultats par défaut de 0,5 à 1 0/0.

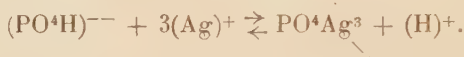
(1) WILKIE (J. M.), 1910, *J. Soc. Chem. Ind.*, vol. XXIX, p. 794.

(2) KOLTOFF (I. M.), 1922, *Pharm. Weekblad*, Bd. LIX, S. 205, cité d'après *Chem. Abstracts*, vol. XVI, p. 1547.

Tous ces différents modes opératoires sont basés sur l'équation classique :

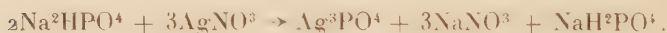


qui peut être exprimée en ions :



C'est l'ion $(\text{H})^+$ qui dissout une partie du phosphate d'argent formé et explique la réaction limitée ci-dessus. La méthode de HOLLEMAN permet d'éviter cet inconvénient, en opérant, au lieu de neutraliser, en présence d'un excès d'acétate de sodium. Mais HOLLEMAN n'avait pas déterminé la quantité exacte d'acétate de sodium qu'il fallait ajouter, de sorte que les résultats obtenus péchaient légèrement par excès ou par défaut. Nous aurons l'occasion de montrer plus loin quelle quantité d'acétate il faut ajouter, et comment nous sommes arrivés à résoudre cette importante difficulté.

Méthode de Rosin. — L'équation classique de la réaction du nitrate d'argent sur un phosphate soluble, le phosphate disodique par exemple, a été contestée par différents auteurs. OSTWALD et TREADWELL ⁽¹⁾ ont donné :



J. ROSIN (1911) ⁽²⁾ à la suite de longues recherches, a été conduit à expliquer la réaction d'après l'équation :



et il a cherché un mode opératoire où l'acétate de sodium pourrait être évité, en neutralisant l'acide libre formé dans la réaction du phosphate de sodium sur le nitrate d'argent,

⁽¹⁾ TREADWELL, 2^e éd. française, revue par BOLL, Paris, Dunod, éd., t. I, p. 408.

⁽²⁾ ROSIN (J.) (1911), *Journ. Amer. chem. Soc.*, vol. XXXIII, p. 1099.

par un faible excès d'une substance qui n'aurait pas d'action sur un excès de nitrate d'argent. Après plusieurs essais il adopta l'oxyde de zinc. L'acide phosphorique libéré est neutralisé par l'oxyde de zinc, et le phosphate de zinc formé donne sous l'action du nitrate d'argent, du phosphate d'argent et du nitrate de zinc. L'expérience a montré que les phosphates solubles dans l'acide acétique sont transformés plus ou moins rapidement par une solution de nitrate d'argent en phosphate d'argent et le nitrate correspondant au métal combiné à l'acide phosphorique, tandis que les phosphates insolubles dans l'acide acétique ne sont pas transformés. Ce qui fait que les phosphates alcalino-terreux de magnésium, zinc, manganèse, nickel, cobalt, cuivre, et cadmium sont transformés, tandis que ceux de fer, aluminium, plomb, et bismuth, ne le sont pas. Dans le cas de phosphates tribasiques il est évident qu'il n'y a pas lieu d'ajouter de l'oxyde de zinc, car il ne peut pas y avoir d'acide formé.

Le mode opératoire finalement adopté par ROSIN, et qui a donné de bons résultats est le suivant : la solution d'acide phosphorique versée dans une fiole jaugée de 200 cm³ est neutralisée, si c'est nécessaire par de la soude pure exempte de chlore, en présence de phénolphtaléine. On ajoute un excès de AgNO³ N/10 et on mélange bien. On verse peu à peu ZnO, ou une suspension d'oxyde de zinc dans l'eau, en secouant vigoureusement pendant deux ou trois minutes après chaque addition et en faisant des touches avec très peu de papier de tournesol bleu pour voir s'il n'y a plus d'acide libre. Quand la couleur du papier de tournesol ne change plus, on complète le volume à 200 cm³ et laisse reposer quelques minutes. On filtre sur un filtre sec et l'excès d'argent est déterminé dans une portion aliquote du filtrat. On opère sur 100 cm³ par la méthode de Volhard. L'auteur donne comme précision : 0 g. 0002. Il recommande de tenir compte des précautions suivantes : a) on doit ajouter un excès minimum de 30/100 de la quantité théorique de nitrate

d'argent nécessaire, sans quoi les résultats sont trop faibles. Un grand excès de nitrate d'argent, de l'ordre de 2 à 3 fois la quantité nécessaire, ne fausse en rien le résultat ; b) après l'addition de ZnO , filtrer immédiatement l'excès de ZnO (et un excès est nécessaire pour se combiner à tout l'acide), car cet excès précipiterait un peu d'argent et fausserait le résultat. Le volume final auquel la solution est amené importe peu : en employant les mêmes quantités de phosphate de sodium et de nitrate d'argent, mais en faisant varier le volume final de 100 à 250 cm^3 les résultats n'accusaient aucune différence appréciable.

La méthode marche en présence de sulfates, nitrates, chlorures et de calcium, mais ne peut être employée pour la détermination de l'acide phosphorique total en présence de quantités de fer ou d'aluminium supérieures à des traces. Si un chlorure est présent on doit faire une correction. Le dosage ne doit pas être fait en présence d'une vive lumière solaire, car le phosphate d'argent jaune tendrait à noircir quelque peu et donnerait lieu à douter de la correction du procédé.

BURY (1922) ⁽¹⁾ a modifié la méthode de Rosin en remplaçant l'oxyde de zinc par le borax.

Nous avons essayé ces modes opératoires. Ils ne nous ont pas donné satisfaction car ils ne permettent pas de doser simultanément les anions chlore et phosphorique ; par conséquent ils ne pouvaient pas s'appliquer aux urines cathétérisées et ne répondaient pas au but que nous nous étions fixé.

Aussi avons nous mis au point le principe de notre méthode de dosage, que nous avons donné au début de ce chapitre. Nous avons dû d'abord envisager le dosage des phosphates minéraux seuls en solution.

⁽¹⁾ BURY (F.), Volumetric determination of phosphate in solution *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1922, **XLI**, 352.

Procédé personnel ⁽¹⁾. — Nous avons donné plus haut les différentes équations tendant à exprimer la réaction du nitrate d'argent sur les ions orthophosphoriques. Quelle que soit l'équation qui corresponde à la réalité dans l'explication de cette réaction, l'addition d'acétate de sodium en léger excès — et HOLLEMAN et KOLTOFF s'étaient ralliés à ce procédé —, élimine les ions $(H)^+$ produits dans l'une ou l'autre des réactions. Qu'il s'agisse d'acide nitrique ou d'acide phosphorique formé, l'acétate de sodium oblige les ions $(H)^+$ à s'unir aux ions acétiques $(CH^3CO^2)^-$. L'acide acétique n'est que faiblement ionisé et cette ionisation se trouve être très réduite par l'excès d'acétate de sodium. Dans ces conditions la réaction qui est d'abord limitée finit par devenir totale, tous les ions $(PO^4)^{---}$ étant précipités à l'état de PO^4Ag^3 .

A propos de la détermination du poids atomique du phosphore, BAXTER et JONES (1910) ⁽²⁾ ont montré que PO^4Ag^3 a une composition toujours constante. Nous basant sur ce fait, nous avons modifié la méthode de HOLLEMAN en dosant l'argent du phosphate d'argent recueilli sur le filtre, au lieu de doser l'excès de nitrate d'argent, comme les précédents auteurs.

Voici le mode opératoire que nous avons adopté :

Mode opératoire ⁽³⁾. — On précipite par un excès d'une solution N/10 de nitrate d'argent en présence d'un léger excès d'une solution d'acétate de sodium à 20 o/o, les phosphates contenus dans la solution. Le précipité est alors recueilli et essoré sur un « filtre de G. BERTRAND pour le dosage des sucres », les différentes couches d'amiante étant préparées avec soin, après broyage avec très peu d'eau dans

⁽¹⁾ R. F. LE GUYON et R. M. MAY, Méthode rapide pour le dosage des phosphates. *Bull. Soc. Chim. de France*, 1925, XXXVII, 1291.

⁽²⁾ G. P. BAXTER and G. JONES, *Chem News*, vol. CI, p. 161.

⁽³⁾ R. F. LE GUYON et R. M. MAY, *Bull. Soc. Chim. de France*, 1925, XXXVII, 1291.

un mortier. La couche supérieure d'amiante doit être simplement effilochée à sec et non trop tassée dans le tube filtrant de sorte que le précipité de phosphate d'argent se fixe sur les fibres d'amiante par une espèce d'attraction physique, « d'affinité capillaire ».

Le précipité est lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour entraîner l'excès de nitrate d'argent. Le filtrat est mis à part. Le phosphate d'argent est alors dissous sur le filtre par de l'acide nitrique concentré, et recueilli dans un verre à pied. On dose alors le nitrate d'argent qui avait précipité les phosphates par la méthode de Charpentier-Volhard, avec une solution de sulfocyanure d'ammonium N/10. Sachant que 1 cm^3 de $\text{AgNO}_3 \text{ N}/10$ correspond à 0 g. 0023664 de P^2O_5 on n'a plus qu'à multiplier le nombre de centimètres cubes de CNSNH_4 trouvé, correspondant au AgNO_3 par ce chiffre, puis par $1000/x$, pour avoir la teneur par litre en P^2O_5 , x étant la prise d'essai de la solution de phosphates.

On peut doser de même l'excès de nitrate d'argent employé et mis à part avec le premier filtrat, par la méthode de Volhard. Ce chiffre donne par différence la quantité de AgNO_3 qui avait été nécessaire pour précipiter les phosphates, et peut ainsi servir de contrôle.

Dans le cas où des chlorures se trouvent simultanément avec les phosphates, on obtient un précipité blanc de AgCl , puis un précipité jaune de Ag_3PO_4 . Le chlorure d'argent étant insoluble dans l'acide nitrique reste sur le filtre. Cette méthode permet de doser rapidement les phosphates soit seuls en solution, soit en présence de chlorures.

CHAPITRE II

TRANSFORMATION DE LA MÉTHODE PRÉCÉDENTE
EN SEMI-MICROMÉTHODE
APPLICATION AUX URINES CATHÉTÉRISÉES ⁽¹⁾

J'ai cherché à appliquer la méthode exposée au chapitre précédent aux cas où l'on ne dispose que de faibles quantités de la substance ou de la liqueur à analyser. J'ai eu particulièrement en vue le cas des urines divisées obtenues par cathétérisme urétéral ⁽¹⁾:

J'ai envisagé successivement la destruction de la matière organique de l'urine, la neutralisation de la liqueur acide et le dosage proprement dit.

PARAGRAPHE PREMIER

Destruction de la matière organique de l'urine.

Si l'on opère directement sur l'urine, le nitrate d'argent précipite bien les chlorures sous forme de chlorure d'argent blanc, puis les phosphates sous forme de phosphate triargentique jaune. Mais il se produit rapidement une dissociation puis une réduction du phosphate d'argent qui noircit, de sorte qu'il est indispensable de détruire au préalable la matière organique de l'urine. Nous avons essayé successivement les divers procédés de destruction.

⁽¹⁾ ROBERT F. LE GUYON, Semi-microméthode pour le titrage de l'acide orthophosphorique. Application aux urines cathétérisées. *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1927, t. IX, p. 61.

Le plus simple, employé par VLADESCO ⁽¹⁾ pour appliquer à l'urine la méthode de COPAUX, consiste à chauffer l'urine pendant deux minutes à l'ébullition avec une quantité égale d'acide nitrique. Il a l'avantage d'être rapide, mais la destruction est incomplète. Il se produit plutôt une oxydation partielle des matières organiques et sans doute aussi quelques dérivés nitrés; de sorte qu'à la neutralisation par un alcali, l'urine, qui s'était à peine décolorée, passe au jaune foncé. Le virage de l'indicateur en présence duquel on effectue la neutralisation (hélianthine, ou phtaléine, ou sulfo-alizarine) se voit mal. La précipitation du phosphate d'argent est très incomplète, malgré l'addition d'acétate de sodium. Seul le chlore précipite en totalité, à la condition qu'on ait ajouté un excès de nitrate d'argent avant la destruction. Sans quoi il se fait de l'eau régale, et une partie du chlore se perd par volatilisation.

La destruction par l'acide nitrique et le permanganate de potassium indiquée par LAUDAT ⁽²⁾, que nous avons employée avec succès pour le dosage du chlore dans le sang de roussettes ⁽³⁾, se fait très bien sur l'urine. On obtient, en quelques minutes, un liquide parfaitement clair. Malheureusement la présence du manganèse gêne au moment de la neutralisation. Si l'on neutralise avant d'ajouter le nitrate d'argent, il précipite un peu d'oxyde de manganèse et l'on a perdu du chlore pendant la destruction. Si l'on fait la destruction en présence d'un excès de nitrate d'argent, il n'y a plus de pertes de chlore, mais il se produit, en neutralisant par la soude, de l'oxyde d'argent et de l'oxyde de manganèse, tous deux noirs.

(1) R. VLADESCO, Adaptation de la méthode de Copaux au dosage des phosphates urinaires. *C. R. Soc. biol.*, 1924, XCI, 514.

(2) M. LAUDAT, Le dosage du chlore dans le sérum sanguin et dans les liquides albumineux de l'organisme. *Journ. Pharm. et Chim.*, 1917, XVI, 168.

(3) R. F. LE GUYON, Toxicité de quelques alcaloïdes pour la roussette. Taux des chlorures avant et après injection. *C. R. Ac. des Sciences*, 1925, CLXXXI, 820.

La méthode de destruction sulfo-nitrique proposée par MILLON ⁽¹⁾, dès 1864, utilisée par LAPICQUE ^(2,3), pour le dosage du fer dans le sang (1889), fut appliquée par NEUMANN ⁽⁴⁾, en 1902, à la destruction des matières organiques de l'urine. Elle est un peu longue et, si l'on ne conduit pas l'opération avec un très grand soin, il se produit des pertes en phosphore par volatilisation. BAUMANN ⁽⁵⁾ a trouvé des pertes variant entre 12 à 15 0/0 en phosphore en appliquant cette méthode de destruction à l'urine. C'est que, d'après cet auteur, l'acide phosphorique se volatiliserait à 260° en présence d'acide sulfurique, alors qu'aucune perte ne se produit quand l'acide phosphorique est chauffé seul à la même température. Sur l'urine, Z. SUTU ⁽⁶⁾ a observé les mêmes pertes que BAUMANN. Nos expériences ont confirmé ces observations.

Nous avons envisagé la fusion alcaline, mais les possibilités de pertes par crépitement, l'emploi de creusets en argent et la longueur du procédé qui aurait fait écarter son emploi des laboratoires médicaux, nous y ont fait renoncer.

Nous avons adopté la destruction nitrico-magnésienne de G. FONTÈS et L. THIVOLLE ⁽⁷⁾, suivant la modification donnée

(1) MILLON, Nouveau moyen de détruire la matière organique et d'en isoler la partie minérale. *C. R. Ac. des Sc.*, 1864, LIX, 195.

(2) L. LAPICQUE, Procédé rapide de dosage du fer dans le sang, *Bull. Soc. Chim. de Paris*, 1889, II, 295.

(3) L. LAPICQUE, Origine française du procédé dit de Neumann. Incinération par l'acide sulfurique et l'acide nitrique. *C. R. Soc. biol.*, 1919, 92.

(4) A. NEUMANN, Einfache Veraschungsmethode (Säuregemisch-Veraschung) und vereinfachte Bestimmungen von Eisen, Phosphorsäure, Salzsäure und anderen Aschenbestandtheilen unter Benutzung dieser Säuregemisch Veraschung. *Zeit. physiol. Chem.*, 1922, XXXVII, 115.

(5) E. J. BAUMANN, On the estimation of organic phosphorus. *Journ. of biol. Chem.*, 1924, LIX, 667.

(6) ZAHARIE SUTU, Thèse Doct. Pharmacie, Paris, 1926, 59.

(7) G. FONTÈS et L. THIVOLLE, La molybdo-manganimétrie et ses applications. Nouvelle méthode de minéralisation totale. *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1923, 783.

par Z. SUTU ⁽¹⁾. Nous avons opéré comme suit : 2 cm³ d'urine filtrée sont mélangés, dans un petit ballon de KJELDAHL, avec 2 cm³ d'acide nitrique et 0 cm³ 5 d'une solution saturée de nitrate de magnésium. Ce sel est préféré à la magnésie parce qu'il est exempt de phosphore ou qu'on peut le purifier facilement puisqu'on l'obtient cristallisé. On chauffe d'abord à feu modéré, puis quand on arrive à sec, le nitrate de magnésium revêt le fond du matras sous forme d'une masse blanche. On continue à chauffer jusqu'à décomposition du nitrate de magnésium et dégagement de vapeurs nitreuses. On arrête le chauffage après élimination de ces vapeurs. On laisse refroidir et l'on reprend le résidu sec par le moins possible d'acide nitrique dilué. On transvase, dans un petit verre à pied ou un petit bécher, et l'on rince le KJELDAHL avec de l'eau distillée de telle façon que le volume total soit inférieur ou égal à 10 cm³. Il convient, en effet, d'opérer sur un volume assez petit pour que l'essorage ultérieur du précipité ait lieu rapidement.

La destruction de la matière organique par ce procédé est complète. Elle permet de doser en bloc tout le phosphore, qu'il ait été initialement dans l'urine sous forme de phosphates minéraux ou de phosphore organique.

Nous avons voulu nous rendre compte s'il ne se produisait pas de pertes de phosphore par volatilisation quand on chauffe jusqu'à décomposition le nitrate de magnésium. Pour cela nous avons introduit dans le matras 2 cm³ d'une solution de phosphate diammonique à 1 g. par litre en phosphore, par conséquent à une concentration voisine de celles des phosphates dans l'urine. Nous avons opéré comme s'il y avait lieu de faire une destruction nitrico-magnésienne, en employant les mêmes quantités d'acide nitrique et de

(1) Z. SUTU, Recherches sur deux méthodes de dosage de l'acide phosphorique. Applications à l'étude des glycérophosphates et du phosphore organique urinaire. *Thèse Doct. Pharmacie*, 1926, 61.

nitrate de magnésium que pour les 2 cm³ d'urine. Nous avons dosé le phosphore par notre méthode argentométrique et par celle de M. H. COPAUX (¹, ²). Nous avons retrouvé la même quantité de phosphore et elle correspondait à la dose introduite.

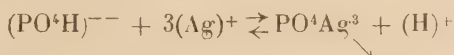
PARAGRAPHE II

Neutralisation.

Pour précipiter le phosphore urinaire par le nitrate d'argent, il y a en réalité deux neutralisations à faire.

Après la destruction nitrico-magnésienne on a, en liqueur nitrique, tous les éléments minéraux de l'urine sauf le chlore qui a entièrement été chassé par volatilisation. Il faut donc neutraliser par un alcali, l'acide nitrique *introduit*.

Si l'on ajoute ensuite du nitrate d'argent il se forme, en même temps que le phosphate d'argent commence à précipiter, de l'acide nitrique si l'on adopte l'équation classique (³), ou de l'acide phosphorique si l'on adopte l'équation de J. ROSIN (⁴). Dans tous les cas il se produit des ions H⁺, d'après la réaction d'ions :



ions H⁺ produits qui dissolvent une partie du phosphate

(¹) COPAUX (H.), Procédé rapide pour doser l'acide phosphorique, *G. R. Ac. des Sc.*, 1921, CLXXIII, 656 et *Bull. Soc. Chim. de France*, 1922, XXXI, 97.

(²) J. DARIC, Observations et expériences nouvelles sur le dosage rapide de l'acide phosphorique par la méthode de H. Copaux, *Bull. Soc. Ghim. biol.*, 1924, XLV, 409.

(³) Equation classique :



(⁴) Equation de J. ROSIN :



d'argent formé, ce qui explique la réaction limitée ci-dessus. Le phosphate d'argent étant soluble dans l'acide nitrique, dans les acides forts, et dans l'ammoniaque, la précipitation totale du phosphate d'argent ne peut avoir lieu qu'en milieu rigoureusement neutre.

Pour la neutralisation de ces ions H^+ produits dans le dosage de phosphates minéraux seuls en solution, plusieurs auteurs ont indiqué différents procédés, dont nous avons déjà dit un mot dans le chapitre précédent. Voici quelques précisions complémentaires.

PERROT (1881), opérait en présence d'acide acétique⁽¹⁾. HOLLEMAN (1894)⁽²⁾ a préconisé l'emploi d'acétate de sodium en léger excès. LIEBERMANN (1909)⁽³⁾ versait un excès de nitrate d'argent en présence d'un grand excès d'acide nitrique qu'il neutralisait avec de l'eau ammoniacale en présence de papier de tournesol. Nous avons essayé ce procédé. Il conduit à opérer sur des volumes de liquides tels que l'essorage du précipité de phosphate d'argent n'est plus possible rapidement.

WILKIE (1910)⁽⁴⁾ neutralisait l'acide nitrique *introduit* par de la soude en présence de phénolphthaléine. Il versait le nitrate d'argent en excès et neutralisait les ions $(H)^+$ formés par la soude diluée, toujours avec la phtaléine du phénol comme indicateur. Mais l'excès de nitrate d'argent donne avec la soude de l'oxyde d'argent brun-noir, qu'il dissolvait dans 2 cm³ d'acide sulfurique. Il titrait, comme tous les précédents auteurs, l'excès d'argent par la méthode de VOLHARD ;

(1) PERROT (E.), Dosage de l'acide phosphorique par les liqueurs titrées. *C. R. Ac. des Sc.*, 1881, XCIII, 495.

(2) HOLLEMAN (A. F.), Volumetrische Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure. *Zeits. für Analy. Chem.*, 1894, XXXIII, 185 et *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, 1893, XII, 1.

(3) LIEBERMANN (P. V.), Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure in Harne und Alkaliphosphatlösung. *Biochem. Zeits.*, 1909, XVIII, 44.

(4) WILKIE (J. M.), The determination of phosphoric acid by means of standard silver nitrate. *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1910, 29, 794.

tandis que nous-mêmes titrons l'argent correspondant au phosphate d'argent redissous.

J. ROSIN (1911) ⁽¹⁾ neutralisait l'acide phosphorique libéré (voir son équation) par de l'oxyde de zinc, et le phosphate de zinc formé donne sous l'action du nitrate d'argent du phosphate d'argent et du nitrate de zinc. F. BURY (1922) ⁽²⁾ remplaçait l'oxyde de zinc par le borax.

I. M. KOLTOFF (1922) ⁽³⁾ est le seul auteur qui se soit occupé du dosage du phosphore urinaire par le nitrate d'argent. Il précipite les phosphates à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, filtre et redissout le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien dans l'acide nitrique. Il a ainsi éliminé les chlorures dans le filtrat. Il neutralise avec de la soude en présence de phtaléine ou mieux de rouge de phénol ou de jaune de diméthyle, précipite par le nitrate d'argent et dose le phosphate d'argent par différence. KOLTOFF n'ayant pas à détruire la matière organique de l'urine, est quand même obligé de neutraliser et l'acide nitrique *introduit* pour redissoudre le phosphate ammoniaco-magnésien, et les ions $(H)^+$ *produits*. La précipitation à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien et la filtration de ce précipité prennent plus de temps que la destruction nitrico-magnésienne.

Procédé personnel. — Après destruction par la méthode nitrico-magnésienne, nous neutralisons l'acide nitrique *introduit* par de la soude normale, en présence de phtaléine, jusqu'à coloration rose faible. La sulfo-alizarine employée à la place de phtaléine ne nous a pas donné d'aussi bons résul-

⁽¹⁾ ROSIN (J.), A volumetric estimation of phosphoric acid. *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1911, XXXIII, 1099.

⁽²⁾ BURY (F.), Volumetric determination of phosphate in solution, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1922, XLI, 352.

⁽³⁾ KOLTOFF (I. M.), *Pharm. Weekblad*, 1922, LIX, 205, d'après *Chem. Abstr.*, 1922, XLIV, 1547.

tats. Un peu de magnésie précipite. Si on a dépassé la neutralité, on y revient par une goutte d'acide acétique au dixième. La solution est prête pour le titrage.

PARAGRAPHE III

Dosage proprement dit.

On verse, avec la burette, un excès de nitrate d'argent décimormal. Dès les premières gouttes, le phosphate d'argent commence à précipiter. Mais les ions $(H)^+$ *produits* rendent la réaction inverse (dans le sens de la flèche $\leftarrow$). On ajoute alors 5 cm³ d'une solution d'acétate de sodium à 20 o/o. Les ions $(H)^+$ s'unissent aux ions acétiques $(CH^3CO^2)^-$. L'acide acétique n'est que faiblement ionisé et cette ionisation se trouve être très réduite par l'excès d'acétate de sodium, de sorte que la réaction devient directe (dans le sens $\rightarrow$) et la précipitation du phosphate d'argent se fait totalement.

On ne doit pas ajouter l'acétate de sodium avant le nitrate d'argent, car l'ionisation de l'acétate de sodium libère des ions $(Na)^+$ qui font virer la phtaléine bien que la liqueur soit neutre. L'acétate de sodium donne d'excellents résultats dans l'élimination des ions $(H)^+$ *produits*, mais il doit être employé à une concentration déterminée.

Influence de la quantité d'acétate de sodium. — Si l'on n'ajoute pas assez d'acétate de sodium, la précipitation du phosphate d'argent est incomplète. C'est ce que montrent les expériences suivantes ;

TABLEAU I

Concentration de la solution d'acétate de sodium en gr. p. 100	0,5	5	20	50
Quantité en cm ³	5	5	5	5
Solution de phosphate monoammonique	5	5	5	5
Azotate d'argent décimal	10	10	10	10
Sulfocyanure de potassium décimal correspondant à l'excès d'azotate d'argent	8	5,2	4,4	4,4
Sulfocyanure de potassium décimal correspondant au phosphate d'argent	2	4,8	5,6	5,6
P introduit p. 1 000	1,136	1,136	1,136	1,136
P trouvé p. 1 000	0,4132	0,9916	1,1369	1,1369
Quantité en gr. d'acétate de sodium introduit	0,025	0,25	1	2,5

La précipitation d'environ 0 g. 005 de phosphore dans 5 cm³ de liquide se fait totalement par le nitrate d'argent décimal en opérant en présence de 5 cm³ d'une solution d'acétate de sodium à 20 o/o, soit 1 g. d'acétate de sodium. Il en est de même si l'on opère en présence de 5 cm³ d'une solution à 50 o/o soit 2 g. 50 d'acétate de sodium. Mais si l'on augmente trop la quantité d'acétate de sodium et surtout si l'on opère sur un petit volume de liquide, on préci-

pite en même temps de l'acétate d'argent et par conséquent on obtient des chiffres trop élevés en phosphore.

Les expériences groupées dans le tableau II montrent l'importance de la quantité d'acétate de sodium et du volume de la liqueur.

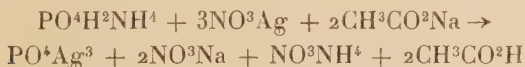
La solution de phosphate d'ammonium avait été vérifiée par la méthode au phosphate ammoniaco-magnésien. Des dosages faits par la méthode de M. COPAUX avaient donné des chiffres un peu plus forts : 1 g. 15 en phosphore p. 1 000. Ces erreurs par excès sont de l'ordre des erreurs de lecture pour cette méthode, lecture qui est rendue plus difficile par la présence constante d'un dépôt non défini qui se trouve toujours au-dessus du complexe phospho-molybdique éthéré.

Les deux tableaux précédents montrent qu'avec des quantités d'acétate de sodium variant entre 0 g. 25 et 2 g. 50 il y a d'assez faibles écarts, soit en plus soit en moins, dans le chiffre en phosphore trouvé.

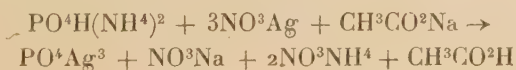
Il semble qu'une quantité d'acétate de sodium variant autour de 1 g. soit suffisante pour permettre la précipitation de tout le phosphore à l'état de phosphate d'argent, par un petit excès d'azotate d'argent décimal. Mais nous allons voir que d'autres facteurs sont susceptibles de faire varier la quantité nécessaire et suffisante d'acétate de sodium.

Si l'on a affaire à une solution d'un phosphate mono-métallique, la quantité d'acétate de sodium à employer devra être deux fois plus grande que pour un phosphate bi-métallique. Il n'y a qu'à comparer les équations suivantes pour s'en rendre compte :

Avec le phosphate mono-ammonique on a :



tandis qu'avec le phosphate bi-ammonique on a :



Une variable encore plus importante est la plus ou moins grande dilution des liqueurs employées. C'est ce que montrent les essais à blanc suivants (Tableau III) :

TABLEAU III

Acétate de sodium au demi	2 cc.	2	1		1	2
Eau distillée	0	8	9		9	0
Azotate d'argent N/10	1	5	13	N/50	5	15
Acétate d'argent	↙ ^{te}	↙ ^{te}	↙ ^{te}		rien	rien

Les chiffres en azotate d'argent décimormal placés dans la partie gauche du tableau indiquent à partir de combien de centimètres cubes l'acétate d'argent commence à précipiter.

Les chiffres en azotate d'argent normal au cinquantième placés dans la partie droite du tableau montrent bien l'influence de la concentration des liqueurs. Pour 2 cm³ d'acétate de sodium au demi sans addition d'eau distillée 1 seul cm³ d'azotate d'argent décimormal fait précipiter de l'acétate d'argent (1^{re} colonne du tableau), tandis que 15 cm³ d'azotate d'argent normal au cinquantième, soit l'équivalent en nitrate d'argent de 3 cm³ de solution décimormale ne donnent aucun précipité (dernière colonne du tableau).

En résumé, la neutralisation par l'acétate de sodium des ions (H)⁺ produits dans la réaction des ions orthophosphoriques sur la plupart des cations les précipitant à l'état de phosphates, varie avec la quantité d'acétate de sodium employée, la dilution des liqueurs et l'excès de nitrate d'argent ajouté.

Néanmoins, elle peut être faite très exactement en tenant compte des observations suivantes :

a) Il faut employer environ 1 à 2 g. d'acétate de sodium.

b) On a intérêt, en raison de l'essorage ultérieur, à utiliser des liqueurs assez concentrées en acétate de sodium, 20 ou 50 o/o.

c) On ne doit jamais opérer en présence d'une quantité insuffisante d'acétate de sodium, sans quoi la précipitation du phosphate d'argent serait incomplète.

d) Un trop grand excès d'acétate de sodium précipite par l'azotate d'argent, en solution concentrée, de l'acétate d'argent. En faisant *toujours un essai à blanc*, et en opérant sur les mêmes volumes, il est facile de corriger cet excès.

Une autre bonne précaution est de n'ajouter l'acétate de sodium qu'après avoir versé le nitrate d'argent dans la solution contenant les ions orthophosphoriques.

f) Plus la liqueur est diluée moins on a de chance de précipiter de l'acétate d'argent. On a donc intérêt à employer les liqueurs de nitrate d'argent normales au cinquantième ou au centième. La réaction se prête donc bien aux micro-méthodes.

Mode opératoire. — a) *Par essorage* — Le mode opératoire est celui que j'ai donné avec la collaboration de M. Raoul M. MAY ⁽¹⁾.

Le précipité de phosphate d'argent est essoré sur « un filtre de G. BERTRAND pour le dosage des sucres ». Les différentes couches d'amianté doivent être préparées avec soin afin d'obtenir un liquide qui filtre clair, car le phosphate d'argent passe à travers les filtres ordinaires. J'ai modifié la préparation du filtre en mettant au fond du filtre de G. BERTRAND une bille de verre, à la place du coton de verre qui donne toujours des eaux de lavage sales, ce qui fait perdre du temps dans le rinçage de la fiole à vide et la réfection du vide. J'ai aussi opéré rapidement en filtrant sur creusets de GOOCH. On lave le précipité à l'eau distillée pour bien entraîner l'excès de nitrate d'argent. Le filtrat est mis à part. On dissout alors le phosphate d'argent par de l'acide nitrique

⁽¹⁾ R. F. LE GUYON et R. M. MAY, *Bull. Soc. Chim. de France*, 1925, XXXVII, 1291.

dilué. On titre par la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD, avec une solution de sulfocyanate de potassium décimale correspondant exactement à la solution décimale d'azotate d'argent, l'argent qui avait servi à précipiter le phosphore. 1 cm³ de solution décimale d'azotate d'argent correspond à 0 g. 001033 de phosphore ou à 0 g. 002366 de P²O⁵.

On peut aussi doser l'excès de nitrate d'argent employé et mis à part après le premier filtrat. Ce chiffre donne par différence la quantité d'azotate d'argent qui avait été nécessaire pour précipiter les ions orthophosphoriques. En additionnant le chiffre de sulfocyanate de potassium ayant donné l'excès d'azotate d'argent et le chiffre de sulfocyanate de potassium correspondant au phosphate d'argent redissous, on doit retrouver la quantité totale d'azotate d'argent versée. Cette opération peut ainsi servir de contrôle.

b) *Par centrifugo-volumétrie.* — Les essais entrepris par ce mode opératoire ont été l'origine du principe analytique que nous avons généralisé sous le nom de centrifugo-volumétrie (1). Ils trouveront place dans notre troisième partie (chapitre III). Mais pour l'application de l'urine nous préférons la méthode par essorage qui est un peu plus rapide et permet de doser plus facilement le chlore.

Cas où les ions (Cl)⁻ se trouvent en même temps que les ions (PO⁴)⁻. — Deux cas peuvent se présenter :

a) *Solution minérale ou liqueur ne nécessitant pas de destruction complète* — En précipitant en liqueur neutre les ions (Cl)⁻ et (PO⁴)⁻ par le nitrate d'argent, on obtient un précipité blanc de chlorure d'argent, puis, quand tout le chlore a précipité, un précipité jaune de phosphate d'argent. Après addition de la quantité voulue d'acétate de sodium, on essore et on traite par l'acide nitrique. Le chlorure d'argent

(1) ROBERT F. LE GUYON, Nouveau procédé général analytique : la centrifugo-volumétrie, *C. R. Ac. des Sc.*, 1916, t. CLXXXIII, p. 361

étant insoluble dans cet acide reste sur le filtre. Les ions $(\text{PO}_4)^{---}$ sont dosés indirectement par la détermination de l'argent du phosphate d'argent au moyen du sulfocyanate de potassium. Les ions $(\text{Cl})^-$ sont dosés par différence, en soustrayant le nombre de centimètres cubes de solution de sulfocyanate de potassium correspondant à l'excès de nitrate d'argent d'une part et au phosphate d'argent d'autre part du nombre de centimètres cubes d'azotate d'argent initialement versé

b) *Dosage des ions $(\text{Cl})^-$ et $(\text{PO}_4)^{---}$ sur le même prélèvement d'urine.*

Lorsqu'on dispose de 2 cm³ 5 à 3 cm³ d'urine cathétérisée, on va plus vite en dosant séparément le chlore sur 0 cm³ 5 ou 1 cm³ d'urine par la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD, et en dosant le phosphore sur 1 à 2 cm³ d'urine après une destruction nitrico-magnésienne où l'on a chassé tout le chlore.

Mais si l'on ne dispose que de 1 à 2 cm³ d'urine on est obligé de faire le dosage sur le même prélèvement. Pour cela on précipite en liqueur nitrique les ions $(\text{Cl})^-$ par l'azotate d'argent, on les dose par la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD dans le moins possible de liquide. On essore sur amiante, lave à l'eau distillée. Dans le filtrat on fait la destruction nitrico-magnésienne et l'on dose les ions $(\text{PO}_4)^{---}$ par le procédé que nous avons indiqué.

Sensibilité de la méthode. — La méthode est très sensible, comme le montre le tableau IV. Mais il est nécessaire de verser un excès de nitrate d'argent. La réaction devient alors totale, en présence d'un excès d'acétate de sodium.

En ajoutant juste la quantité d'azotate d'argent nécessaire pour précipiter tous les ions $(\text{PO}_4)^{---}$ on obtient des résultats trop faibles en P. On trouve même dans certains cas un peu plus de solution de sulfocyanure de potassium décinormale qu'on a introduit d'azotate d'argent décinormal. C'est que la coloration rouge faible du sulfocyanate de fer apparaît

TABLEAU IV

Solution de phosphate diammonique (cm ³).	5	5	5	5	2	2	2	1	1	2	5	5	10	25
Acétate de sodium à 20 p. 100.	5	5	5	5	2	2,5	1,5	1	3	5	5	5	sol. au deni 10 1	
Acétate d'argent décinormal	5	5	5	5	1,9	1,9	0,9	2	4	7	7	7	15	30
Sulfocyanure de potassium décinormal donnant l'excès d'azotate d'argent.	V	V	VI		0,2	0,15	0,2	0,8	1,8	1,4	1,4	4,0	2,5	
Sulfocyanure de potassium décinormal corresp. au phosphate d'argent	4,9	4,9	4,85		1,8	1,8	0,7	1,2	2,2	5,6	5,6	11,0	27,5	
P introduit p. 1 000 (g.).	1,136	1,136	1,136	1,136	1,136	1,136	1,136	1,136	1,136	1,136	1,138	1,136	1,136	1,136
P trouvé p. 1 000 (g.).	0,9923	0,9923	1,002	0,979	0,979	0,979	0,803	1,239	1,136	1,136	1,136	1,136	1,136	1,1363

à la première goutte d'excès et varie avec la dilution. De plus, la réaction de précipitation du phosphate d'argent n'est pratiquement totale qu'en présence d'un excès d'azotate d'argent.

La 2^e partie du tableau (à droite) montre qu'avec un faible excès d'azotate d'argent la précipitation est totale, et les résultats sont rigoureusement exacts. Sur un volume assez grand (35 à 55 cm³ de liquide) la présence d'un grand excès d'acétate de sodium (10 cm³ au demi) ne gêne pas. Avec une trop faible quantité d'acétate de sodium (1 cm³ au demi) pour 25 cm³ de solution phosphorique et 30 cm³ d'azotate d'argent, les résultats sont très légèrement déficients.

Semi-microméthode ou microméthode ? — En employant des liqueurs décimales, il arrive souvent que le virage se trouve dépassé après l'addition d'une goutte de sulfocyanure alors qu'il n'y avait pas eu de virage à la goutte précédente. Nous avons comparé la sensibilité de la méthode en utilisant des liqueurs normales au dixième et au cinquantième (Tableau V).

1 cm³ de solution cinquantième normale d'azotate d'argent correspond à 0,000206 de phosphore.

Il résulte de ces expériences comparatives que les résultats sont aussi précis, comme l'a montré PREGL, avec une microméthode qu'avec une macro ou semi-microméthode. On remarquera aussi qu'on peut doser aussi facilement une quantité de l'ordre de 1 mgr. dans 1 cm³ de solution que dans 100 cm³ de solution.

Comparaison des résultats obtenus sur l'urine avec la méthode au nitrate d'urane, la méthode de Copaux et notre méthode. — Notre méthode donne des résultats supérieurs à ceux obtenus par la méthode classique au nitrate d'urane. Cette dernière nécessite d'ordinaire une prise d'essai de 50 cm³ et ne peut plus s'employer sur une quantité inférieure à 20 cm³

TABLEAU V

Solution de phosphate d'ammoniaque (cm ³)	5	5	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1 d. 100 eau
Acétate de sodium au demi	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Azotate d'argent décimal	7	7	4	4	4	4	N/50	15	15	10	10	10
Sulfocyanate de potassium décimal donnant l'excès d'argent.	1,5	1,5	1,8	1,8	1,8	1,8	N/50	3,95	4	4,5	4,5	4,5
Sulfocyanate de potassium décimal correspondant au phosphate d'argent .	5,5	5,5	2,2	2,2	2,2	2,2	N/50	11,05	11	5,5	5,5	5,5
P introduit (gr.)	1,136	1,136	1,136	1,136	1,136	1,136		1,136	1,136	1,136	1,136	1,136
P trouvé (gr.)	1,1363	1,1363	1,1363	1,1363	1,1363	1,1363		1,138	1,133	1,133	1,333	1,133

d'urine. Elle est par conséquent inutilisable pour doser le phosphore dans les urines cathétérisées.

La méthode de M. COPAUX, transformée en semi-micro-méthode en utilisant des ampoules graduées en quarantièmes de centimètre cube donne des résultats à peu près comparables.

Voici la moyenne des chiffres obtenus par ces trois méthodes appliquées à la même urine :

	Méthode à l'urane —	Méthode de COPAUX —	Méthode personnelle —
Prise d'essai d'urine.	50 cm ³	2 cm ³	5 cm ³
	(sans destruction) —	(destruction nitrique à chaud) —	(destruction nitrico- magnésienne) —
	g.	g.	g.
Phosphore p. 1 000 .	1,357	1,31	1,362

Remarquer que notre méthode donne, en raison de la destruction totale de la matière organique nécessaire dans chaque opération, le phosphore total (minéral et organique) ; c'est ce qui explique sans doute les chiffres un peu plus élevés.

Conclusion.

Notre méthode d'une exécution relativement facile et rapide peut être utilisée avantageusement pour doser l'acide phosphorique en chimie minérale. Elle permet de doser simultanément le chlore et le phosphore, en liqueur neutre. Véritable microméthode, elle s'applique bien à de petites quantités de liqueurs à analyser, dans les conditions où l'on se trouve en chimie biologique, et particulièrement après destruction de la matière organique, aux urines totales et aux urines

cathétérisées. Elle doit permettre de contribuer à éclairer la pathogénie des affections rénales (calculoses phosphatiques, etc., etc.), et le métabolisme du phosphore dans l'organisme.

CHAPITRE III

SUR LA PRÉCIPITATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE PAR DIFFÉRENTS CATIONS ET LES POSSIBILITÉS DE DOSAGE

La réaction de précipitation de l'acide phosphorique à l'état de phosphate d'argent n'est pas la seule qui puisse servir de base à des méthodes volumétriques pour le dosage de l'acide phosphorique. Presque tous les cations (plomb, bismuth, cuivre, cadmium, nickel, cobalt, fer, chrome, manganèse, zinc, titane, uranium, aluminium, baryum, calcium, magnésium) précipitent les ions orthophosphoriques.

L'uranium a été utilisé par LECOMTE pour établir la méthode volumétrique au nitrate d'urane.

Le fer précipite à l'état de phosphate ferrique blanc jaunâtre, PO_4Fe ; mais la réaction n'est quantitative, comme d'ailleurs celles de presque tous les métaux, qu'en présence d'acétate alcalin. AD. CARNOT et PRORAMANT⁽¹⁾ ont donné une méthode de dosage à l'état de pyrophosphate de cadmium. AD. CARNOT⁽²⁾ a aussi publié une méthode de dosage à l'état de phosphate de chrome $\text{PO}_4\text{Cr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. TAMM⁽³⁾ et DAKIN⁽⁴⁾ ont

(1) AD. CARNOT et PRORAMANT. *C. R. Ac. Sc.*, 1885, t. CI, p. 59.

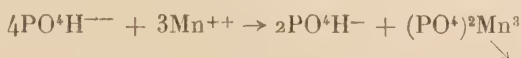
(2) AD. CARNOT, *C. R. Ac. Sc.*, 1882, t. XCIV, p. 1313 et *Ann. des Mines*, sept. 1898.

(3) TAMM, *Chem. news*, t. XXIV, p. 148.

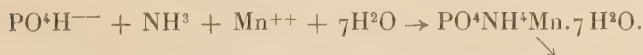
(4) DAKIN, *Zeits. f. anal. Chem.*, 1900, t. XXIX, p. 273 et *Ann. Ch. analyt.*, 1900, p. 389.

donné une méthode de dosage à l'état de phosphate de zinc. CHANCEL ⁽¹⁾ a mis au point un procédé gravimétrique à l'état de phosphate de bismuth. Ce dernier procédé permet de doser l'acide phosphorique aussi bien que le bismuth, tandis que les précédents servent à doser seulement le cadmium, le chrome ou le zinc.

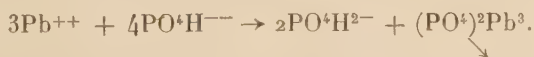
Presque tous les précipités de phosphates métalliques sont solubles dans les acides et les alcalis. Le phosphate de bismuth est insoluble dans l'acide nitrique, même dans les liqueurs fortement nitriques. Le cation manganeux précipite l'anion phosphorique à l'état de phosphate trimanganeux, blanc, soluble dans les acides minéraux et dans l'acide acétique :



le précipité solubilisé par un acide, précipite par ébullition en présence d'un excès d'ammoniaque, du phosphate ammoniaco-manganeux, sous forme d'écailles rosâtres, insolubles dans l'eau (analogie avec le magnésium).



Le cation plomb précipite en présence d'anion phosphorique du phosphate de plomb blanc.



En présence d'acétate de sodium la précipitation se fait totalement en liqueur neutre. Le coefficient de solubilité de $(\text{PO}^4)^2\text{Pb}^3$ étant égal à $1,4 \times 10^{-4}$, tandis que celui du phosphate d'argent n'est que de $6,5 \times 10^{-3}$, on aurait inté-

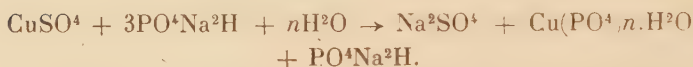
⁽¹⁾ CHANCEL, cité d'après AD. CARNOT. *Traité d'an. des subst. min.*, t. II, p. 519 et t. IV, p. 548.

rêt à établir une méthode de dosage de l'acide phosphorique par ce procédé qui pourrait être rendu volumétrique en titrant l'excès de plomb employé,

Nous avons fait des essais avec le manganèse, le fer et le cuivre. Voici le principe du dosage avec les sels cuivriques.

Le phosphate de sodium en solution neutre donne avec les sels cuivriques un précipité blanc bleuâtre, volumineux de phosphate cuivrique hydraté, facilement soluble dans l'ammoniaque et les acides.

L'équation de la réaction est la suivante :

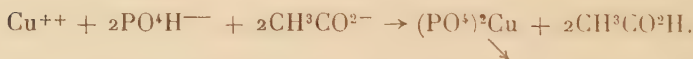


Avec les phosphates mono ou disodique elle a lieu à froid. Avec les phosphates mono ou di-ammonique elle n'a lieu qu'à chaud.

Exprimée en ions cette réaction peut s'écrire :



En présence d'acétate de sodium la réaction devient totale comme le montre le schéma suivant :



L'acide acétique s'ionise peu et ne dissout par conséquent pas de phosphate cuivrique.

On peut, d'après cette réaction, doser l'acide phosphorique soit gravimétriquement soit volumétriquement.

1) Gravimétriquement :

a) Filtrer sur creuset de Gooch le précipité de phosphate cuivrique. Porter à l'étuve et peser jusqu'à poids constant ;

b) Filtrer, calciner et peser à l'état de $(\text{PO}_4)^2\text{Cu}$, anhydre, blanc.

2) Volumétriquement, en présence d'un excès de sel cui-

vrrique. Essorer le précipité sur filtre à amiante et dans la liqueur filtrée, titrer l'excès de cuivre, ou bien redissoudre $(\text{PO}^4)^2\text{Cu}$ sur le filtre par de l'ammoniaque et le doser par du cyanure de potassium titré.

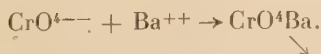
Comme on vient de le voir, les possibilités de doser l'acide phosphorique ne manquent pas. Ce qui est difficile à établir, ce sont des méthodes volumétriques, précises et rapides, permettant de doser de très faibles quantités de phosphore.

Dans les chapitres suivants nous avons abandonné les dosages de l'acide phosphorique, et nous donnons une série de méthodes ayant comme lien commun le chromate de potassium qui nous a servi à doser la plupart des cations précipitables à l'état de chromates insolubles (baryum, argent, mercure au minimum et plomb) et l'anion chromique lui-même.

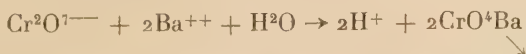
CHAPITRE IV

TITRAGE DES CATIONS BARYUM (1)

Principe.— L'anion chromique donne avec le cation baryum un précipité jaune de chromate de baryum, soluble dans les acides minéraux et, d'après l'application aux cations hydrogène de la loi d'action de masse, insoluble dans l'acide acétique. La réaction est totale comme le montre le schéma suivant :



Avec l'anion bichromique il se forme des cations hydrogène d'après l'équation :



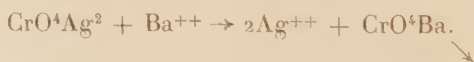
(1) ROBERT F. LE GUYON, Titrage des ions baryum, *Bull. Soc. Chim. de France*, 1927, t. XLI-XLII, p. 99.

de sorte que la précipitation n'est complète que par addition d'acétate de sodium qui par action de masse diminue la concentration des ions H^+ . Cette réaction pourrait aussi servir pour le titrage des ions baryum.

La solubilité du chromate de baryum étant pour ainsi dire négligeable (87 000 g. d'eau à la température ordinaire dissolvent 1 g. de CrO^4Ba), on a employé cette réaction pour le dosage gravimétrique des ions baryum ou chromique. Nous avons cherché à l'appliquer à leur dosage volumétrique.

Il nous fallait pour cela une réaction de post-précipitation qui par changement de couleur indiquerait le terme de la réaction. Avec les sels de baryum nous n'en avons trouvé aucune qui fut satisfaisante. La plupart des sels de baryum étant blancs il était malaisé de voir un précipité blanc en présence d'une grande quantité de précipité jaune.

En ce qui concernait les chromates, leur précipitation par les ions argent à l'état de CrO^4Ag^2 , rouge brique, nous a paru convenir. Mais en recherchant la solubilité des chromates d'argent et de baryum nous avons trouvé que les coefficients de solubilité étaient en grammes par litre de $2,5 \times 10^{-2}$ pour CrO^4Ag^2 et de $3,8 \times 10^{-3}$ pour CrO^4Ba , de sorte que le chromate d'argent étant plus soluble précipitait le dernier. Il précipite bien au point de chute de la goutte, en même temps que CrO^4Ba du chromate d'argent, mais pratiquement cela n'a aucune importance en raison du phénomène suivant : si l'on traite une solution neutre contenant des ions baryum, en l'absence de sulfates ou de chlorures, par une solution neutre d'un chromate alcalin en présence de quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent, il se produit à l'endroit où tombe la goutte un précipité rouge brique de chromate d'argent lequel disparaît immédiatement par agitation car le chromate d'argent est décomposé par l'ion baryum en chromate de baryum et en ion argent :



Mais lorsque tout le baryum a été transformé en chromate de baryum la goutte suivante donne un précipité rouge bri- que persistant de CrO^4Ag^2 . C'est ce qui nous indiquera le terme de la réaction.

Pour établir le mode opératoire nous avons employé des solutions N/10 de CrO^4K^2 et $(\text{NO}^3)^2\text{Ba}$, à titre vérifié par gravimétrie. Nous avons remarqué que la sensibilité du virage et, par conséquent, les résultats varient avec le volume total de liqueur et la quantité de NO^3Ag employée comme indicateur. En faisant des essais à blanc sur un volume d'eau distillée égal à 100 cm^3 , alors que, pour voir le virage de CrO^4Ag^2 il faut verser IV gouttes de CrO^4K^2 pour V gouttes de NO^3Ag N/10, une seule goutte suffit pour VI gouttes de NO^3Ag N/10. On doit donc faire un essai à blanc pour voir s'il y a lieu de faire une correction. En tenant compte des conditions de dilution et de quantité d'indicateur pour obtenir le virage minimum il n'y a aucun inconvénient à augmenter la quantité d'indicateur, c'est-à-dire le nombre de gouttes de NO^3Ag N/10. Le virage est extrêmement net quand on emploie 3 à 4 gouttes d'une solution de nitrate d'argent à 10 o/o,

En faisant couler avec la burette 10 cm^3 de CrO^4K^2 N/10 dans 10 cm^3 de $(\text{NO}^3)^2\text{Ba}$ N/10, dilués à 100 cm^3 , en présence de X gouttes de NO^3Ag N/10 la précipitation de CrO^4Ba se fait totalement et le virage a lieu à la goutte suivante. Le précipité de CrO^4Ba ne se dépose dans le fond du verre à pied que lorsqu'on a presque entièrement précipité tout le baryum; et dans la liqueur presque claire on voit la goutte en excès précipiter du CrO^4Ag^2 qui tombe au fond du verre et forme un léger nuage rouge au-dessus du précipité jaune et persiste après agitation. Quand on n'attend pas le dépôt du précipité jaune on a intérêt à comparer avec une solution type de chromate de baryum, exempte de NO^3Ag , qu'on agitera à chaque titrage pour remettre le précipité en suspension. On verra ainsi mieux le virage.

Nous avons fait des essais à chaud. Le précipité se dépose mieux et plus vite mais la solubilité du CrO^+Ba se trouve augmentée. Il faut 2300 g. d'eau bouillante au lieu de 87000 g. d'eau à la température ordinaire pour dissoudre 1 g. de CrO^+Ba . Or dans la méthode pondérale on ajoute toujours un léger excès de réactif pour diminuer par action de masse la solubilité qui se trouve ainsi presque réduite à zéro. Dans notre méthode volumétrique, au contraire, on verse juste la quantité de réactif nécessaire de sorte que l'on a intérêt à opérer à froid.

1 cm^3 d'une solution de CrO^+K^2 N/10, renfermant 1/10^e d'une demi-molécule, correspond à 0 g. 006868 de baryum.

Comme le montre le tableau ci-dessous cette méthode donne des résultats bien plus précis que la méthode pondérale. Elle offre l'avantage d'exiger beaucoup moins de minutie et de temps. Lorsque l'œil est bien exercé au virage, 3 à 5 minutes suffisent pour un titrage. Avec la méthode gravimétrique, en présence de traces de substances organiques, une notable partie du précipité se colore en vert par suite de la transformation en oxyde de chrome. Pour le faire disparaître, et cela n'est pas toujours facile, il faut effectuer une calcination prolongée en creuset ouvert. D'où une nouvelle source d'erreur possible et une augmentation de la durée du temps nécessaire pour effectuer le dosage.

I. — DOSAGES PAR LA MÉTHODE VOLUMÉTRIQUE.

Volumes de liqueur N/10 employé	Ba introduit	Ba trouvé	Erreur o/o
5 cm^3	0 g. 03434	0 g. 03434	0
10 »	0 g. 06868	0 g. 06900	+ 0,04
25 »	0 g. 1707	0 g. 1734	+ 0,09

II. — DOSAGES PAR LA MÉTHODE PONDÉRALE.

Volume de liqueur employé	Ba introduit	Ba trouvé	Erreur o/o
25 cm ³	0 g. 1707	0 g. 1565	— 8
25 »	0 g. 1707	0 g. 1553	— 9

Alors qu'avec la méthode pondérale on obtient des résultats trop faibles, la méthode volumétrique donnerait plutôt des chiffres un peu trop forts. Dans ce dernier cas les chiffres obtenus sont plus voisins du chiffre théorique lorsqu'on opère sur de petites quantités de baryum en solution concentrée. Notre méthode se prête donc bien pour être transformée en semi-microméthode ou en microméthode. C'est ce que nous avons fait en appliquant à ce titrage le principe de la centrifugo-volumétrie sans indicateur (voir plus loin, troisième partie, chapitre VI).

CHAPITRE V

SUR LE TITRAGE DES IONS CHROMIQUES
PAR LE NITRATE D'ARGENT ⁽¹⁾

La méthode donnée au chapitre précédent pourrait servir inversement au dosage des ions chromiques à la condition de faire couler avec la burette la liqueur chromique à titrer dans un volume mesuré d'une solution titrée d'un sel de baryum en présence de 3 à 4 gouttes de nitrate d'argent à 10 o/o.

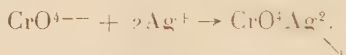
(¹) ROBERT F. LE GUYON, *Bull. Soc. Chim. de France* (sous presse), 1927.

Ces essais m'ayant amené à passer en revue les différentes réactions de précipitation des ions chromiques je n'ai trouvé, pour aucune (à part celle citée au précédent paragraphe), une réaction de post-précipitation qui fût susceptible d'en donner le terme.

J'ai donc recherché une réaction de précipitation des ions chromiques par un métal dont l'excès pût être facilement titré. L'argent remplit ces conditions.

Principe. — Le principe du dosage consiste en la précipitation des anions chromiques par une solution titrée de nitrate d'argent.

La réaction d'ions est la suivante :



On essore sur creusets de Gooch ou sur tube de Soxhlet avec amiante appelé encore « filtre de Gabriel Bertrand pour le dosage des sucres » ou encore sur creusèt à diaphragme de verre, construit par Schott, à Iéna. On lave deux ou trois fois à l'eau distillée et dans le liquide filtré on dose l'excès d'argent par la méthode de Charpentier-Volhard.

On a déjà employé cette réaction de précipitation des ions chromiques à l'état de chromate d'argent pour doser les anions chromiques ou les cations argent.

Pour doser les anions chromiques, RICHTER⁽¹⁾ a donné une méthode volumétrique dont la nôtre se rapproche beaucoup. Il mettait le liquide à doser dans une fiole jaugée de 250 cm³, versait un excès de solution de nitrate d'argent, remplissait la fiole jusqu'au trait de jauge, agitait la liqueur, la versait sur un filtre humide et dans la liqueur filtrée déterminait l'excès de nitrate d'argent par une solution titrée de chlorure de sodium (méthode de GAY-LUSSAC).

(¹) RICHTER, *Chem. Ztg.*, 1881, V, 1851 et *Z. analy. Chem.*, 1882, XXI, 269.

GOOCH et WEED ⁽¹⁾ ont donné une méthode de dosage gravimétrique basée sur cette réaction, laquelle a été aussi utilisée par GOOCH et BOSWORTH ⁽²⁾ pour le dosage pondéral de l'argent.

En ce qui concerne le dosage volumétrique des ions chromiques nous avons essayé un procédé un peu différent que celui dont nous avons donné plus haut le principe. Il consistait à redissoudre le chromate d'argent par de l'acide nitrique et à doser par la méthode de Charpentier-Volhard l'argent qui avait été nécessaire pour précipiter tous les anions chromiques à l'état de chromate d'argent. Ce résultat pourrait servir de contrôle. Mais pratiquement le chromate d'argent est peu soluble dans l'acide nitrique concentré, plus soluble dans l'acide nitrique étendu sans toutefois l'être aisément. Il est plus simple de le dissoudre dans l'ammoniaque dans lequel la dissolution se fait immédiatement et d'ajouter un excès d'acide azotique pour revenir en liqueur nitrique et effectuer le titrage par la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD. Mais une dernière difficulté subsiste encore et il est presque impossible de la surmonter. La dissolution de chromate d'argent dans l'acide nitrique ou dans l'ammoniaque remet en liberté des ions chromiques dont la coloration jaune gêne considérablement le titrage par la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD. Il est impossible de saisir ainsi la coloration rouge faible due au sulfocyanure ferrique.

En considération de ces faits nous nous sommes tenu à doser dans la liqueur filtrée sur creuset de Gooch ou tube Soxhlet à amiante, l'excès d'argent par la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD.

Nous avons établi notre technique en opérant avec des solutions de nitrate d'argent et de sulfocyanate de potassium décimales, et avec une solution de chromate de potas-

(1) GOOCH et WEED, *Am. J. Sci.* (Sill), 1908, XXVI, 85; *Z. anorg. Chem.*, 1908, LIX, 04.

(2) GOOCH et BOSWORTH, *Am. J. Sci.* (Sill), 1909, XXVII, 241; *Z. anorg. Chem.*, 1909, LXII, 69.

sium correspondante (c'est-à-dire contenant le $1/10^2$ d'une demi-molécule de CrO^+K^2).

Par conséquent $1 \text{ cm}^3 \text{ AgNO}_3 \text{ N}/10$ correspond à $0,800971$ de CrO^+K^2 . La solubilité du chromate d'argent dans l'eau et surtout dans les acides étendus n'étant pas négligeable il est nécessaire de verser dans la solution chaude contenant les ions chromiques un excès notable de nitrate d'argent. Il se produit dans la liqueur du nitrate de potassium. Celui-ci augmentant la solubilité du CrO^+Ag^2 l'on passe à une réaction faiblement acide par de l'acide acétique.

Le tableau suivant montre la précision et la sensibilité de la méthode :

$\text{CrO}^+\text{K}^2 \text{ N}/10 \text{ en cm}^3$.	5	5	2	2	1
$\text{NO}_3\text{Ag N}/10$. . .	10	8	5	3	2
CNSK N/10. . . .	5	2,9	2,95	1	1
CrO^+K^2 calculé. . .	0,04865	0,04865	0,01942	0,01942	0,00971
CrO^+K^2 trouvé . . .	0,04855	0,049521	0,01990	0,01942	0,00971

CHAPITRE VI

MICROTITRAGES DES IONS CHROMIQUES ET BARYUM BASÉS RESPECTIVEMENT SUR LA DISPARITION OU L'APPARITION DE LA COLORATION JAUNE DUE AUX IONS CHROMIQUES ⁽¹⁾:

Les recherches exposées aux chapitres IV et V m'ont conduit à trouver une méthode de dosage réciproque des ions

⁽¹⁾ ROBERT F. LE GUYON, *Comptes rendus Ac. des Sc.*, 1927, CLXXXIV, p. 945.

chromiques et baryum, méthode qui paraît s'imposer par sa simplicité. Si l'on fait couler avec une burette un volume mesuré d'une solution titrée de chromate de potassium dans le même volume d'une solution de titre correspondant de chlorure ou de nitrate de baryum, il précipite du chromate de baryum et la fin de la réaction correspond exactement à la disparition dans le liquide clair de la coloration jaune due aux ions chromiques. Inversement, pour le titrage des ions baryum, la fin de la réaction correspondra à la première apparition de la coloration jaune.

Mode opératoire. — Il est extrêmement simple. Soit à doser par exemple une liqueur de chromate de potassium. Je fais couler avec une microburette la solution titrée de nitrate de baryum dans une quantité mesurée de la liqueur de chromate de potassium contenue dans un petit verre à pied de 80 cm³. Le précipité de CrO_4Ba se déposant rapidement, on perçoit aussitôt dans le liquide clair si la solution est encore colorée en jaune. On continue dans ce cas à verser avec précaution la liqueur barytique jusqu'à disparition de la coloration jaune. Le virage se fait à une demie-goutte et le titrage demande de 2 à 3 minutes. Un opérateur non exercé fera bien d'opérer sur trois prélèvements dans trois petits verres.

La méthode est très précise et d'autant plus sensible et rapide que l'on opère sur un plus faible volume de liqueur. Sur 5 à 6 cm³ on se trouve placé dans des conditions très satisfaisantes.

Il est facile de calculer quelles quantités respectives de baryum ou de chrome sont précipitées par 1 cm³ des solutions de CrO_4K_2 et $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ N/10, N/20 ou N/50.

La sensibilité de cette méthode est très grande. La précipitation est de l'ordre du milligramme. En opérant sur des solutions qui se correspondaient nous avons dosé 6 mgr. 64

de baryum et 2 mgr. 49 de chrome contenus dans 1 cm³ de liqueur.

Nous verrons à la 3^e partie, chapitre VI, que la sensibilité de cette méthode est encore accrue en opérant par centrifugo-volumétrie.

CHAPITRE VII

CAS GÉNÉRAL DU DOSAGE DES CATIONS PRÉCIPITABLES PAR LES ANIONS CHROMIQUES

Ce principe du titrage des ions chromiques et baryum basé respectivement sur la disparition ou l'apparition de la coloration jaune due aux ions chromiques, n'est qu'un simple cas particulier d'un principe plus général pouvant servir de base aux titrages de tous les cations précipitables par les ions chromiques à l'état de chromates. Tel est le cas du plomb, de l'argent, du mercure au minimum et du bismuth.

En ce qui concerne l'argent nous donnons plus loin (voir 3^e partie, chapitre V) une méthode de titrage des ions chromiques à l'état de chromate d'argent par centrifugo-volumétrie et disparition de la coloration jaune due aux ions chromiques. Réciproquement cette réaction permet de doser l'argent, mais n'offre pas d'intérêt, en raison des méthodes plus simples que l'on possède pour le dosage de l'argent.

Quant au mercure au minimum il nous avait paru intéressant de le doser par ce procédé combiné à la centrifugo-volumétrie. Le mercure se dose d'ordinaire à l'état mercurique, puisqu'il est facile de faire passer le mercure mercurieux à l'état mercurique. Mais cette méthode aurait permis de doser dans un mélange le mercure à l'état mercurieux et dans la liqueur filtrée le mercure mercurique par une autre méthode. Malheureusement le chromate mercurieux CrO_4Hg^2

rouge foncé, bien que très peu soluble dans l'eau froide même acidifiée par l'acide nitrique, n'est totalement insoluble que dans une solution étendue d'azotate mercurieux. En outre on ne peut obtenir une dissolution parfaite de l'azotate mercurieux neutre $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}^2, 2\text{H}_2\text{O}$, qui sous l'action de l'eau donne un azotate basique, jaune citron, ayant pour formule $2\text{Hg}^2\text{O}.\text{N}^2\text{O}^5.\text{H}_2\text{O}$, insoluble dans l'eau. Pour ces raisons nous avons dû renoncer à doser le mercure au minimum par ce procédé.

Le chromate de bismuth $(\text{CrO}_4)^3\text{Bi}^2$ est jaune, insoluble dans l'acide acétique étendu, et, détail important, insoluble dans la potasse. Nous n'avons pas eu la possibilité de chercher à doser le bismuth par ce procédé.

Le plomb, comme le baryum, peut être titré à l'état de chromate de plomb, soit en présence de nitrate d'argent comme indicateur, soit en utilisant l'apparition de la coloration jaune due aux ions chromiques, soit la centrifugo-volumétrie. Ces deux derniers procédés ont été confondus dans un même chapitre (voir 3^e partie, chapitre VIII). Quant au premier procédé il fait l'objet du chapitre suivant.

Nous signalons enfin la possibilité d'utiliser la disparition ou l'apparition de la coloration de sels particulièrement colorés (cobalt, cuivre, etc...) comme termes de réactions de précipitation totale. C'est ce que, pour abréger le langage, l'on pourrait appeler *coloro-volumétrie*. Nous énonçons le *principe* de la *coloro-volumétrie* sous la forme générale suivante : lorsque, dans la solution incolore d'un sel, un ion à doser est quantitativement précipitable par un sel dont la solution est fortement colorée, le terme de la réaction de précipitation correspond à l'apparition de la coloration du réactif précipitant. Il est évident que l'inverse de cette proposition est également exact.

Il me semble qu'il serait intéressant de faire sur des ions colorés autres que l'anion chromique que nous avons étudié, des observations tendant à la généralisation de la *coloro-*

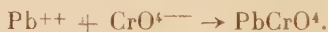
volumétrie. Dans ces études la question de la concentration des solutions entre en jeu, de même que l'intensité de la coloration des sels cristallisés et de leurs ions dans les solutions. On toucherait aussi l'importante question de la coloration de certains sels métalliques qui est autant du domaine de la cristallographie géométrique que de la chimie physique.

CHAPITRE VIII

TITRAGE DES CATIONS PLOMB

Le cation plomb donne avec l'anion chromique un précipité jaune de chromate de plomb, insoluble dans l'acide acétique, mais soluble dans l'acide nitrique et dans les lessives alcalines.

La réaction exprimée en ions peut s'écrire :



L'anion bichromique ne donne de précipité qu'en présence d'anion acétique.

H. SCHWARTZ ⁽¹⁾ a donné une méthode de dosage basée sur la précipitation du plomb par l'anion bichromique en liqueur acétique.

Le terme de la réaction était vu par des touches faites sur des gouttes d'une solution neutre de nitrate d'argent. LAURIE ⁽²⁾ a modifié un peu le procédé de SCHWARTZ en ajoutant 0 g. 50 de NaCl pour 100 cm³ de solution. Lorsque vers la fin du dosage on porte une goutte du liquide ne contenant pas de chromate sur une goutte de nitrate d'argent, le chlo-

⁽¹⁾ H. SCHWARTZ, *Dingler polyt. Journ.*, t. CLXIX, p. 284.

⁽²⁾ LAURIE, *Chem. news*, t. LXVIII, p. 211.

ture de sodium forme un précipité blanc. L'apparition brusque d'une tache jaune succédant à la tache blanche est plus sensible que dans le cas précédent.

Sans même connaître la méthode de SCHWARTZ nous avons eu l'idée, en raisonnant par analogie avec le procédé que nous avons donné pour le titrage des cations baryum, de mettre au point une méthode de titrage des cations plomb.

Le chromate de plomb est encore plus insoluble que le chromate de baryum. Le coefficient de solubilité de PbCrO_4 est en effet de 2×10^{-4} (en g. par litre) et de $6,2 \times 10^{-7}$ (en molécules-grammes), tandis que les mêmes coefficients de solubilité de BaCrO_4 sont respectivement de $3,8 \times 10^{-3}$ et de $1,5 \times 10^{-6}$.

Nous avons donc appliqué au plomb le même mode opératoire que nous avons donné plus haut (2^e partie, chapitre IV) pour le baryum. Nous employons une solution de chromate de potassium N/10, et non pas de bichromate comme le faisait H. SCHWARTZ. Nous mettons directement en solution l'indicateur (2 à 3 gouttes de nitrate d'argent au 1/10^e). On retranche 1/10^e de cm³ que l'expérience montre nécessaire d'ajouter en excès pour que la coloration soit bien visible, ou bien on fait un essai à blanc. La précision des résultats obtenus est du même ordre que ceux donnés plus haut pour le baryum (i. e. de l'ordre du cg.).

La méthode ne marche pas quand on se trouve en présence de cations bismuth qui seraient précipités en même temps que les cations plomb, ni en présence d'anion arsénique qui produirait de l'arséniate de plomb difficilement décomposable par le chromate alcalin.

Nous avons appliqué à cette réaction le principe de la *centrifugo-volumétrie* combiné à la *coloro-volumétrie*, et nous l'avons transformée en microméthode, sans indicateur (voir 3^e partie, chapitre VIII).

TROISIÈME PARTIE

LA CENTRIFUGO-VOLUMÉTRIE (1)

CHAPITRE PREMIER

NOUVEAU PROCÉDÉ GÉNÉRAL ANALYTIQUE : LA CENTRIFUGO-VOLUMÉTRIE

Il existe un certain nombre de réactions chimiques qui pourraient servir de base à des dosages volumétriques, si l'on connaissait des réactions colorées indiquant le terme de la précipitation. Nous avons pensé remédier à cette absence d'indicateur en employant la centrifugation pour rassembler le précipité de telle sorte que, dans le liquide clair, l'absence de précipité dû à une goutte de réactif précipitant indique le terme de la réaction.

C'est ce qui nous a conduit à généraliser cette méthode en signalant, sous le nom de *centrifugo-volumétrie*, sa possibilité d'application à toute réaction chimique totale, consistant, par exemple, en la précipitation quantitative d'un sel par double décomposition entre deux autres sels, pour laquelle il n'existe pas de réaction colorée indiquant le terme de la réaction. La quantité de réactif précipitant employé renseignera sur la quantité de l'élément à doser.

Voici les quelques remarques que nous avons faites et les

(1) ROBERT F. LE GUYON, Nouveau procédé général analytique : la centrifugo-volumétrie. *Comptes Rendus Ac. Sc.*, 1926, t. CLXXXIII, p. 361.

seules précautions que nous croyons devoir signaler au sujet de la pratique de ce procédé :

a) Mesurer exactement avec une burette de Mohr, ou mieux encore avec une micro-burette contrôlée, la quantité de prise d'essai.

b) Recueillir les liquides à doser dans des tubes centrifugeurs d'un diamètre d'autant plus large que la liqueur est moins diluée. Les tubes doivent, bien entendu être calibrés au préalable.

c) Verser la solution précipitante en quantité telle que l'on approche, sans le dépasser, du terme de la réaction avant la première centrifugation. Si on le dépasse, on note le volume versé, et l'on recommence en se tenant en dessous de ce chiffre.

d) On a intérêt, surtout au début d'un dosage, ou lorsqu'on ne connaît pas approximativement la quantité à doser, à opérer non plus sur deux essais, mais sur quatre ou six à la fois, en utilisant tous les tubes de la centrifugeuse électrique, type Boullite. On gagne ainsi un temps assez considérable, car ce qu'il y a de plus long, ce n'est pas la mesure des prises d'essais, ce sont les centrifugations successives.

e) Comme il n'y a pas de transvasement de liquides, on évite les pertes qui peuvent se produire dans les méthodes pondérales.

f) En opérant sur des liqueurs primitivement très étendues, avec des solutions précipitantes N/20, N/50, N/100, et dans des tubes assez étroits pour que l'on perçoive bien la cessation de toute précipitation dans le liquide clair surnageant et où l'on voit la première goutte d'excès tomber en diffusant dans le liquide, on peut obtenir une précision dans les résultats et l'on peut partir d'une quantité de matière première telle que le principe permet d'opérer par de *véritables micro-méthodes*.

En raison de son extrême simplicité, ce principe paraît devoir s'appliquer à un très grand nombre de réactions chi-

miques, et doit pouvoir rendre de grands services en Chimie analytique, chaque fois que l'on se trouve en présence d'une réaction directe et totale pour laquelle il n'existe pas d'indicateur coloré ou de réaction de *post-précipitation* permettant de saisir le terme d'une réaction. C'est la combinaison de la centrifugation à la volumétrie, qui nous a fait appeler ce procédé du nom de *centrifugo-volumétrie*.

Notre méthode est de toute évidence un peu plus longue qu'une méthode volumétrique ordinaire, en raison du temps passé aux centrifugations successives. Mais nous le répétons bien, elle n'est destinée à être employée que dans le cas où la méthode volumétrique n'est pas possible, soit directement en raison de l'absence d'un indicateur coloré, soit par différence, en raison de l'inexistence de réaction chimique permettant de titrer l'excès de réactif précipitant employé. Elle est enfin, sans contestation possible, de beaucoup supérieure en rapidité — et elle n'en exige pas la minutie — aux méthodes gravimétriques.

Le 22 novembre 1926 notre maître, M. le professeur GEORGES URBAIN qui avait bien voulu présenter aux *Comptes rendus* une note où nous exposions notre principe, recevait de M. le professeur FRIEDRICH EMICH, de Graz (Autriche) une lettre à laquelle était jointe une publication de M. JOSEPH VOGEL, lettre qui tendait à réclamer pour ce dernier l'antériorité de la centrifugo-volumétrie.

Dans un mémoire intitulé ⁽¹⁾ : « *Recherches sur les halogénures d'or et d'argent du rubidium et du cæsium* », titre qui ne pouvait laisser prévoir l'énoncé d'un procédé analytique, M. JOSEPH VOGEL a effectivement mentionné un mode opératoire correspondant à ce que j'ai appelé la centrifugo-volumétrie. Je donne ci-dessous le texte de la réponse que j'ai faite à M. le professeur G. URBAIN pour être transmise à M. le

(¹) JOSEPH VOGEL, Untersuchungen über die Rubidium-(cäsium)-silber-gold-Halogenide, *Monatsheften für Chemie*, 1925, band 46, 266.

professeur EMICH et à M. JOSEPH VOGEL. Je crois que c'est le meilleur moyen de dissiper toute équivoque et de réduire cet incident à ses justes proportions.

« Cher Maître,

« J'ai l'honneur de vous accuser réception de la lettre du professeur F. EMICH, de Graz, que vous avez bien voulu me communiquer par l'intermédiaire de M. le professeur M. JAVILLIER.

« Il me paraît presque superflu de vous dire qu'en présentant comme un nouveau procédé général analytique mon travail sur la centrifugo-volumétrie, je n'avais pas eu connaissance de la publication de M. JOSEPH VOGEL ayant pour titre : « Untersuchungen über die rubidium-(cæsium)-Silber-Gold-Halogenide », (*Monatshefte für Chemie*, 46 Band, 5 and 6 Heft, 1925). Je dois dire d'ailleurs que si au milieu de son travail et noyé dans le texte, il est fait mention par M. J. VOGEL de l'emploi de ce que j'ai appelé la « centrifugo-volumétrie » et même de son application éventuelle à d'autres cas (« Das Verfahren ist wahrscheinlich auch in anderen Fällen anwendbar »), l'énoncé du principe et sa généralisation ne sont aucunement comparables et par conséquent sont uniquement formulés et mis en évidence avec la netteté et le caractère général que me paraît présenter un principe nouveau, dans ma note que vous avez bien voulu présenter aux *C. R. Ac. Sc.*, 183, n° 5, p. 361, 1926.

Ces réserves faites je serais de mauvaise foi de ne pas reconnaître la priorité de M. JOSEPH VOGEL dans l'énoncé de l'idée de la centrifugo-volumétrie, tant il est vrai qu'en science comme ailleurs, on peut avoir simultanément ou successivement des idées, ou exécuter des recherches semblables, tout en s'ignorant complètement.

Je vous serai reconnaissant de transmettre cette lettre ou copie de cette lettre à MM. FRIEDRICH EMICH et JOSEPH VOGEL auxquels elle donnera, je l'espère, entière satisfaction.

« Veuillez agréer, etc.... ».

CHAPITRE II

ANIONS ET CATIONS POUVANT ÊTRE DOSÉS PAR
CENTRIFUGO-VOLUMÉTRIE

Pour que des ions puissent être dosés par centrifugo-volumétrie, il faut :

1° Que la réaction d'insolubilisation de ces ions soit pratiquement totale, par conséquent que le coefficient de solubilité du sel précipité soit extrêmement petit.

2° Que cette réaction pour être quantitative, n'exige pas un excès de réactif.

Dans les cas où ces conditions se trouveront remplies, on aura la possibilité :

a) De simplifier des méthodes gravimétriques,

b) De créer des méthodes volumétriques nouvelles pour des réactions dont aucun indicateur coloré n'indique le terme.

Dans les tableaux suivants nous avons réuni les anions et les cations qui nous paraissent susceptibles d'être dosés par centrifugo-volumétrie.

TABLEAU I. — ANIONS.

Les acides sont tous dosés à l'état de sels insolubles.

Anions	Dosés à l'état de	Permettant aussi de doser le cation correspondant
Chlorhydrique	Chlorure d'argent	Argent
Sulfurique	Sulfate de baryum	Baryum
Phosphorique (en présence d'acétate de sodium)	Phosphates d'argent, Pb, Cu, Bi	
Arsénique	Arséniate d'argent	Argent
Carbonique	Carbonate de baryum	Baryum
Chromique	Chromate d'argent Chromate de baryum Chromate de plomb	Argent Baryum Plomb
Sulfocyanique	Sulfocyanate d'argent	Argent

TABLEAU II. — CATIONS.

Voici un certain nombre de cations qui apparaissent susceptibles d'être dosés par centrifugo-volumétrie, et cela sous des formes diverses qu'énonce le tableau suivant :

Cations	Hydroxydes	Sulfures	Sels autres que les sulfures
Argent		Ag_2S	AgCl , Ag^2CrO^4
Plomb		PbS	PbCrO^4
Mercure		HgS	
Arsenic		As_2S^3	AsO^4Ag^3 , AsO^3Ag^3
Antimoine		Sb_2S^3 , Sb_2S^5	
Etain	Sn(OH)_4	SnS	
Bismuth		Bi_2S^3	
Cuivre	Cu(OH)^2	CuS	
Cadmium	Cd(OH)^2	CdS	
Nickel	Ni(OH)^2 , $\text{NiO}^3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	NiS	CO^3Ni
Cobalt	Co(OH)^2	CoS	$\text{CO} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{cases}$ sel basique
Fer		FeS , Fe_2S^3	PO^4Fe (avec CH^3CO^2 Na)
Chrome	Cr(OH)^3		
Manganèse		MnS , $n\text{H}^2\text{O}$	
Zinc		ZnS	Zn^3K^2 , $\text{FeCN}^6)^2$; CO^3Zn
Aluminium	Al(OH)^3		
Baryum			BaSO^4 , BaCrO^4 , BaCO^3
Calcium			SO^4Ca en milieu hydroalcoolique
Magnésium	Mg(OH)^2		
Uranium			UO^2 , $\text{CO}^3)^3\text{Ba}$, PO^4HUO^2
Titane	$\text{Ti} \begin{cases} \text{O} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{cases}$		

CHAPITRE III

TITRAGE DES ANIONS ORTHO-PHOSPHORIQUES
PAR CENTRIFUGO-VOLUMÉTRIE

Absence d'indicateur. Origine de la
centrifugo-volumétrie.

D'après la réaction exprimée en ions :



le titrage direct des anions ortho-phosphoriques par le nitrate d'argent est possible aux conditions suivantes :

1° Partir d'une solution neutre vis-à-vis de la phtaléine ou préalablement neutralisée ;

2° Ajouter un excès d'acétate de sodium pour éliminer les ions $(\text{H})^+$ qui ont pris naissance dans la réaction, et assurer ainsi la précipitation totale des ions ortho-phosphoriques à l'état de phosphate d'argent.

3° Avoir un indicateur permettant de saisir le terme de la réaction.

L'anion chromique donne avec le cation argent, en solution neutre, un précipité rouge brique de CrO^4Ag^2 . Le chromate d'argent a un produit de solubilité en grammes par litre égal à $2,5 \times 10^{-2}$ et en molécules grammes par litre égal à $7,5 \times 10^{-5}$. Les produits de solubilité du phosphate d'argent sont de $6,5 \times 10^{-5}$ et $1,6 \times 10^{-5}$. Le chromate d'argent précipite donc après le phosphate d'argent. Mais le virage se voit extrêmement mal lorsque l'indicateur est introduit dans la liqueur phosphorique.

Nous avons pensé à opérer à la touche sur un petit cristal de CrO^4K^2 . Mais la solution tient en suspension un peu de phosphate d'argent que l'on transporte en faisant la touche, de sorte que le terme de la réaction n'est pas net.

Nous avons essayé à chaud, puis en solution alcoolique, le chromate d'argent n'étant pas dissocié dans une telle solution. Le précipité se dépose mieux, mais le virage n'est guère plus net.

Pour avoir un liquide absolument clair nous avons été amené à avoir recours à la filtration sur amiante, puis à la centrifugation. Et c'est à ce moment qu'est née l'idée de la centrifugo-volumétrie.

Pour effectuer le dosage par le nitrate d'argent de l'acide phosphorique en présence de chlorures le terme de la précipitation du chlorure d'argent nous est donné par la coloration jaune due au commencement de la précipitation du phosphate d'argent.

Nous avons appliqué le principe de la centrifugo-volumétrie pour le titrage de l'acide phosphorique seul en solution. Voici comment nous avons étudié l'utilisation de la méthode.

Nous avons employé dans tous nos essais du phosphate diammonique $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)^2$ pur, broyé dans un mortier et desséché dans le vide sulfurique. Nous avons fait de ce sel une solution rigoureusement exacte, vérifiée par dosage pondéral à la méthode au phosphate ammoniaco-magnésien, et correspondant à 1 g. par litre en phosphore.

Avec une micro-burette nous avons mesuré exactement 10 cm³ de cette solution, et nous avons centrifugé à la centrifugeuse électrique Boulitte à 3 000 tours par minute, après addition de 2 cm³ 5 d'acétate de sodium au 1/2, et 8 cm³ de nitrate d'argent décinormal. On centrifugeait pendant 3 minutes puis on arrêta la centrifugeuse par la méthode dite rapide, en laissant la centrifugeuse embrayée pour faire frein.

On versait avec précaution une goutte de la solution de nitrate d'argent décinnormale et, d'après la quantité de précipité de phosphate d'argent, on versait encore un certain nombre de gouttes, sans dépasser la quantité théorique de nitrate d'argent correspondant à la quantité connue de phosphore et nécessaire pour le précipiter entièrement sous forme

de PO_4Ag^3 . On centrifugeait à nouveau et l'on versait encore goutte à goutte du nitrate d'argent décinormal jusqu'à ce que, après centrifugation, l'addition d'une goutte ne produisit plus de précipité dans le tube centrifugeur. On notait le volume versé et bien entendu on ne tenait pas compte de la dernière goutte ajoutée. La quantité de nitrate d'argent employée correspondait exactement à la quantité de phosphore en solution, à la condition que la proportion d'acétate de sodium nécessaire pour rendre la réaction de précipitation du phosphate d'argent complète, ait été bien calculée.

Nous avons donné plus haut (II^e partie, chapitre II) des tableaux montrant la quantité d'acétate de sodium qu'il fallait employer suivant la concentration des liqueurs.

On n'a guère intérêt à employer cette méthode qui n'offre aucun avantage particulier sur celle que nous avons donnée plus haut et qui est basée sur l'essorage du précipité de phosphate d'argent et le dosage volumétrique de l'argent de celui-ci. Cependant comme c'est la recherche d'une micro-méthode de dosage de l'acide phosphorique qui avait été le point de départ de la centrifugo-volumétrie, nous avons tenu à mentionner ces essais.

CHAPITRE IV

MICRODOSAGE DES ANIONS CHLORE ET DES CATIONS ARGENT PAR CENTRIFUGO-VOLUMÉTRIE

Le dosage se fait suivant l'équation classique :



Mesurons exactement avec une burette 10 cm³ d'une solution N/10 de chlorure de sodium pur et desséché dans le vide sulfurique; recevons directement la solution dans le tube centrifugeur, ajoutons 10 cm³ de nitrate d'argent décinormal et centrifugeons.

Le précipité blanc cailleboté de chlorure d'argent se rassemble rapidement. On n'obtient plus de louche à la goutte suivante. Le coefficient desolubilité de AgCl est en grammes par litre de $1,5 \times 10^{-3}$, et le produit de solubilité est égal à $1,2 \times 10^{-16}$, de sorte que cette réaction est absolument quantitative et peut être comptée parmi celles qui se prêtent le mieux à l'application de la centrifugo-volumétrie.

1 cm³ AgNO_3 N/10 précipite 0 g. 00355 de chlore.

Le dosage du chlore par centrifugo-volumétrie n'est pas une simplification opératoire notable, puisque l'on possède une méthode de dosage volumétrique directe (méthode de Mohr⁽¹⁾) et une méthode de dosage par différence (méthode de Charpentier⁽²⁾, Volhard⁽³⁾).

La méthode de Mohr permet de doser le chlore en solution bien neutre avec une solution titrée de nitrate d'argent; la réaction de post-précipitation qui indique le terme de la réaction est basée sur la formation de phosphate d'argent ou de chromate d'argent en présence de quelques gouttes d'un phosphate alcalin ou de chromate de potassium. Mais le phosphate d'argent et le chromate d'argent étant solubles en liqueur acide, il est indispensable d'opérer en liqueur rigoureusement neutre.

La précipitation du chlorure d'argent se fait mieux en liqueur acide. Le dosage de l'excès d'argent avec une solution équivalente de sulfocyanure d'ammonium se fait bien en présence de quelques gouttes d'une solution d'alun de fer et d'ammonium qui donne, par l'apparition de la coloration rouge caractéristique du sulfocyanure ferrique, le terme de

(¹) MOHR (F.), *Traité d'analyse chimique par la méthode des liqueurs titrées*, 3^e éd. française de la 6^e éd. allemande, Paris, Savy, éd., 1888, p. 369.

(²) CHARPENTIER, *Bull. Soc. Ingénieurs civils*, 1870, n^o du 1^{er} juillet, et *Revue universelle de Liège*, 1873.

(³) VOLHARD, *Journ. f. prakt. Chem.* (Neue Folge), 1874, t. IX, p. 217.

la réaction. Il nous a paru intéressant de comparer les résultats obtenus pour le dosage du chlore par ces trois méthodes. C'est ce que nous avons fait dans le tableau suivant :

Solution de NaCl en cm ³	NaCl introduit en g.	NaCl trouvé		
		centrifugo-volumétrie	Mohr	Charpentier-Volhard
20	0,117	0,117	0,128	0,119
10	0,0585	0,0585	0,059085	0,0585
5	0,02925	0,02925	0,029835	0,029835
2	0,0117	0,0117	0,012185	0,0118
1	0,00585	0,00585	0,00590	0,00594
1/2	0,002925	0,002925	0,002990	0,0030

Inversement la centrifugo-volumétrie permet un micro-dosage des cations argent et pourrait être appliquée au dosage de l'argent par la méthode Gay-Lussac, employée aux Monnaies.

Notre tableau fait apparaître des résultats qui, par la centrifugo-volumétrie, sont des résultats théoriques. Ils ne sont évidemment théoriques qu'en raison du fait que nous nous donnions à titrer au moyen d'une liqueur de NO^3Ag N/10 une solution de NaCl elle-même décimale. Si nous avions à doser une solution chlorurée à titre absolument quelconque, la dernière goutte de solution argentique produisant un trouble pourrait ne pas se trouver intégralement utilisée pour la précipitation. Si, par exemple, la moitié seulement de celle-ci se trouve utile à provoquer un précipité il

est clair qu'on aura mis un excès d'une demi-goutte et que cet excès, passant inaperçu, créera une erreur qui, en chiffre absolu, correspondra à 0 g. 00014 de NaCl. L'erreur serait naturellement plus élevée si 9/10^e par exemple de la goutte se trouvaient en excès. L'erreur relative variera avec l'importance de la prise d'essai. On atténuera et l'erreur absolue et l'erreur relative en utilisant au lieu et place d'une solution d'AgNO₃ N/10 une liqueur de dilution plus grande, par exemple N/50 ou N 100. La centrifugo-volumétrie se prête donc bien à la micro-analyse.

CHAPITRE V

TITRAGE DES ANIONS CHROMIQUES ET DES CATIONS ARGENT PAR CENTRIFUGO-VOLUMÉTRIE

Nous avons rappelé plus haut (voir II^e partie, chapitre V) comment on peut titrer les anions chromiques par un excès de nitrate d'argent, avec dosage de cet excès par CNSK titré.

Nous avons également montré (II^e partie, chapitre VI) comment le dosage pouvait être pratiqué en se basant sur la disparition de la coloration jaune due aux ions chromiques.

Le tableau suivant montre ce qui se passe après chaque centrifugation suivie d'addition de nitrate d'argent. La précipitation du chromate d'argent a lieu quantitativement, le terme de la réaction étant donné à la fois par l'absence de précipité et par la disparition de la coloration jaune.

A noter que la coloration jaune du liquide surnageant diminue d'intensité au fur et à mesure que la concentration des ions chromiques diminue du fait de leur précipitation progressive par les additions successives de nitrate d'argent.

CrO^4K^2	5	5	5	5
NO^3Ag	4	4	5	5
Coloration du liquide surnageant	jaune, précipité	jaune, précipité	incolore	incolore
2 ^e addition de NO^3Ag	0,5	0,5	I goutte	I goutte
Coloration du liquide surnageant	jaune, précipité	jaune, précipité	incolore, pas de précipité	incolore, pas de précipité
3 ^e addition de NO^3Ag	0,2	0,4		
Coloration du liquide surnageant	jaune, précipité	jaune, précipité		
4 ^e addition de NO^3Ag	0,3	0,1		
Coloration du liquide surnageant	jaune, précipité	jaune, précipité		
5 ^e addition de NO^3Ag	I goutte	I goutte		
Coloration du liquide surnageant	incolore, pas de précipité	incolore, pas de précipité		

Procédé par disparition de la coloration jaune des ions chromiques combiné à la centrifugo-volumétrie (1). — J'ai donné

(1) Robert F. LE GUION, *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1927, t. CLXXXIV, p. 945.

plus haut (voir 2^e partie, par. vi) un semi-microtitrage des ions chromiques et baryum basé sur la disparition ou l'apparition de la coloration jaune due aux ions chromiques. Le chromate de baryum se déposant bien de lui-même la centrifugation n'est même pas nécessaire. Mais il n'en est plus ainsi pour le chromate d'argent.

Le tableau précédent a montré que la disparition de la coloration jaune correspond bien à l'absence de précipité de chromate d'argent.

CHAPITRE VI

MICROTITRAGE PAR CENTRIFUGO-VOLUMÉTRIE DES ANIONS CHROMIQUES ET DES CATIONS BARYUM. ASSOCIATION DE LA CENTRIFUGO VOLUMÉTRIE AVEC CE QUE NOUS APPELONS « COLORO-VOLUMÉTRIE » (1).

Le précipité de chromate de baryum se déposant rapidement dans le petit verre à pied, nous indiquons plus haut qu'il n'est pas indispensable d'avoir recours à la centrifugo-volumétrie.

Nous tenons cependant à signaler que la centrifugo-volumétrie s'applique très bien à ce microtitrage. Si ce procédé est un peu plus long, en raison du temps passé aux centrifugations successives, il sera mieux exécuté par des opérateurs non entraînés que celui consistant à laisser le précipité se déposer dans les petits verres. De plus il offre un double moyen de saisir le terme de la réaction : la disparition ou l'apparition de la coloration jaune correspond en effet à l'absence du précipité de chromate de baryum.

On opère dans de petits tubes centrifugeurs de contenance totale égale à 5 cm³ ou à 20 cm³.

Les expériences groupées dans les tableaux suivants ont

(1) Robert F. Le Guyon, *Comptes rendus Ac. Sc.* 1927, t. CLXXXIV, p. 945.

servi à vérifier que les résultats se correspondaient rigoureusement quand on opérait sur des liqueurs théoriques. Elles ont été à la base de la mise au point de la méthode. En ce qui concerne la limite de l'erreur dans la pratique nous renvoyons à ce que nous avons dit à propos du chlore (voir chapitre IV, *in fine*).

I. — Dosage du Cr dans une solution de CrO^4K^2 N/10.

Volume de liqueur CrO^4K^2 N/10 employé	Cr introduit en g.	Vol. de liq. théoriquement nécessaire pour sa précipitation	Vol. liqueur effectivement employé pour sa précipitation totale	Cr trouvé en g.
5 cm ³	0,01245	5	5	0,01245
1 »	0,00249	1	1	0,00249
0,5	0,001245	1	1	0,001245

II. — Dosage du Ba dans une solution de $(\text{NO}^3)^2$ Ba N/10.

5 cm ³	0,03320	5	5	0,03320
1 »	0,00664	1	1	0,00664
0,5	0,00332	1	1	0,00332

Ces deux tableaux montrent la grande précision de cette méthode mais sa sensibilité s'étend bien au delà du milligramme.

Nous avons employé des liqueurs N/100 et N/1000. Avec des liqueurs N/100 on dose très exactement 0 mg. 249 de Cr et 0 mg. 664 de Ba contenus respectivement dans 1 cm³ de liqueur théorique avec une liqueur correspondante.

Avec des liqueurs N/1000 le précipité de chromate de

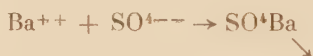
baryum est encore suffisant pour donner un louche très nettement visible. Mais la dilution est telle que la coloration jaune due aux ions chromiques n'est plus sensible à l'œil. Par conséquent il est possible d'apprécier l'absence de louche par centrifugo-volumétrie, et bien que l'apparition ou la disparition de la coloration jaune échappe, on peut encore doser jusqu'au centième de milligramme. C'est là la limite extrême de sensibilité.

CHAPITRE VII

MICRODOSAGE DES ANIONS SULFURIQUE ET DES CATIONS BARYUM PAR CENTRIFUGO-VOLUMÉTRIE (1).

Le dosage pondéral de l'acide sulfurique ou d'un sel de baryum à l'état de sulfate de baryum nous a paru susceptible d'être simplifié en le transformant, grâce à la centrifugo-volumétrie, en dosage volumétrique.

Soit la réaction d'ions :



Une première question se pose : la réaction est-elle totale sans addition d'excès de réactif ? La loi d'action de masse permet d'y répondre.

Si nous désignons par C, C' et C'' les concentrations des molécules non dissociées et des ions qu'elles forment dans la formule :



nous avons :

$$C/C'' = KC$$

Si nous augmentons la concentration des ions Ba^{++} c'est-

(1) ROBERT F. LE GUYON, *Bull. Soc. Chim. de France*, 1927 (sous presse).

à-dire C'' , la concentration C' augmente aussi ; mais la solution étant saturée de sulfate de baryum il suffit d'une augmentation de C'' pour que le sulfate de baryum précipite de nouveau.

Or nous savons que pour diminuer la solubilité d'un sel il suffit d'augmenter la concentration d'un des ions du sel, c'est-à-dire d'ajouter un excès de réactif.

La grandeur de cet excès dépend naturellement de la solubilité du sel considéré. Or pour le sulfate de baryum le coefficient de solubilité c'est-à-dire la concentration maxima que l'on peut obtenir en dissolvant ce sel dans de l'eau, est en grammes par litre :

$$C_{\text{BaSO}_4} = 2,5 \times 10^{-3}$$

Le produit de solubilité c'est-à-dire la valeur du produit :

$$S = C'C''$$

telle que si elle se trouve dépassée la solution se trouve sur-saturée par rapport au corps solide (BaSO_4 dans notre cas), et que si l'on demeure en-dessous, la solution agisse comme un dissolvant de ce solide, ce produit de solubilité S est pour le sulfate de baryum :

$$C_{\text{BaSO}_4} = 1,2 \times 10^{-10}$$

Par conséquent il suffit d'un très petit excès d'ion Ba^{++} pour que la précipitation de sulfate de baryum soit totale.

Une deuxième question suit immédiatement la première : Si, pour que la réaction soit totale, il n'y a lieu d'ajouter qu'une quantité infime de Ba faut-il s'en préoccuper en vue de l'utilisation de la précipitation quantitative de SO_4H^2 à l'état de SO_4Ba par la méthode centrifugo-volumétrique ? L'expérimentation va répondre.

Résultats expérimentaux. — Nous avons opéré sur une solution d'acide sulfurique déci-normale, à titre vérifié par

la méthode pondérale et avec une solution de chlorure de baryum exactement décimormale.

En faisant des prises d'essai d'acide sulfurique N/10 s'étageant de 0 cm³ 25 à 10 cm³ (exactement 0 cm³ 25 ; 0 cm³ 50 ; 1 cm³ ; 2 cm³ ; 5 cm³ ; 10 cm³) on a trouvé qu'il fallait ajouter respectivement 0 cm³ 25 ; 0 cm³ 50 ; 1 cm³ ; 2 cm³ ; 5 cm³ ; 10 cm³, de BaCl² N/10 pour précipiter l'acide sulfurique des prises, les additions de chlorure de baryum se faisant après chaque centrifugation et jusqu'à ce que l'on arrive au terme de la réaction, c'est-à-dire à l'absence de tout nouveau trouble. Une goutte en plus des volumes indiqués ne produisant plus trace de précipité, les résultats des essais se trouvaient fournir des résultats théoriques.

J'ai pratiqué ces mêmes essais à chaud, à une température voisine de l'ébullition. J'utilisais dans ce cas des tubes centrifugeurs en pyrex. Je faisais couler la liqueur de BaCl² goutte à goutte, à raison d'une goutte toutes les 10 secondes. Les résultats obtenus par précipitation à chaud ou à froid ont été absolument identiques. Je rappelle qu'il n'en est pas de même quand on procède par gravimétrie ; en opérant à chaud et en versant le chlorure de baryum d'un seul coup le précipité entraîne du chlorure de baryum, c'est ce que l'on appelle le chlorure de baryum « occlus ». J'ai remarqué cependant un léger avantage en opérant à chaud et par centrifugo-volumétrie : le précipité obtenu à froid se soulève plus vite, par agitation du tube quand on vient d'ajouter une nouvelle goutte, que le précipité obtenu à chaud.

Quand on opère sur 20 cm³ d'une liqueur décimormale d'acide sulfurique, on a un volume final de 40 cm³ quand on a ajouté la liqueur de baryum. Dans ces conditions, on saisit moins bien le terme de la réaction, même en se plaçant sur fond noir, ou en observant le précipité de BaSO⁴ qui se forme en approchant le tube d'une lampe électrique 1/2 watt. Dans ce dernier cas la lumière se réfléchit sur les cristaux de

sulfate de baryum qui se trouvent en suspension dans le liquide surnageant et on aperçoit mieux le précipité.

Nous avons fait une expérience comparative sur 10 cm³ de liqueur sulfurique et 10 cm³ de la même liqueur étendue à 20 cm³ par addition de 10 cm³ d'eau distillée. Alors que dans le premier cas le virage correspondait exactement à l'addition de 10 cm³ de liqueur barytique, dans le 2^e cas on ne saisissait plus bien le louche à partir de 9 cm³ 8. Cette expérience montre bien que l'on a des résultats plus précis avec de petits volumes de liqueur et que la centrifugo-volumétrie se prête particulièrement bien à la micro-analyse.

Je dois encore signaler un inconvénient lorsqu'on opère sur de gros tubes centrifugeurs, avec un faible volume de liquide, 5 cm³ par exemple. L'addition des gouttes de liqueur de baryum, surtout lorsqu'on les fait tomber de 10 cm. de hauteur fait remonter quelquefois le précipité centrifugé. On n'a pas cet inconvénient avec de petits tubes centrifugeurs de contenance totale égale à 5 ou à 20 cm³.

Le titrage de l'acide sulfurique par centrifugo-volumétrie marche mieux comme micro-titrage, que comme macro-titrage. Le macro-titrage est cependant très exact aussi à la condition d'opérer sur des liqueurs qui ne soient pas trop diluées.

Inversement, la centrifugo-volumétrie permet de titrer les ions baryum par une solution titrée d'acide sulfurique. La précision et la sensibilité sont les mêmes.

Ces expériences montrent que, par centrifugo-volumétrie, en travaillant sur de petits volumes de liqueurs, on n'a pas à s'inquiéter, dans le dosage de l'acide sulfurique par précipitation à l'état de sulfate de baryum, de l'excès du chlorure de baryum que l'on devrait théoriquement ajouter, excès au reste extrêmement petit en raison de la grande insolubilité du sulfate de baryum. Une conclusion analogue vaut pour le dosage inverse du baryum par une solution titrée sulfurique. Une observation du même ordre s'appliquerait à tout autre

dosage où le sel précipité serait extrêmement peu soluble.

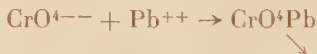
Le titrage de l'acide sulfurique ou d'un sel soluble de baryum par centrifugo-volumétrie demande de 8 à 10 minutes. Sa grande rapidité et sa non moins grande précision inciteront les chimistes à préférer ce procédé à la méthode gravimétrique.

CHAPITRE VIII

MICROTITRAGE DES CATIONS PLOMB ET DES ANIONS CHROMIQUES PAR CENTRIFUGO-VOLUMÉTRIE ET PAR DISPARITION OU APPARITION DE LA COLORATION JAUNE DUE AUX IONS CHROMIQUES.

L'anion chromique donne avec le cation plomb un précipité jaune de chromate de plomb, soluble dans les acides minéraux et les lessives alcalines mais insoluble dans l'acide acétique.

La réaction d'ions est la suivante :



Nous avons donné plus haut (voir 2^e partie, chapitre VIII) un macro-titrage avec indicateur basé sur cette réaction. Le coefficient de solubilité de CrO_4Pb étant égal en grammes par litre à 2×10^{-4} et son produit de solubilité étant de $1,5 \times 10^{-5}$, il nous a semblé que la réaction de précipitation du chromate de plomb devait être complète sans addition du moindre excès de réactif. Un titrage par centrifugo-volumétrie devait donc pouvoir se faire aisément.

Raisonnant en outre par analogie avec ce qui se passe pour le titrage des anions chromiques par les cations baryum (et inversement) où la fin de la réaction correspond à la disparition (ou à l'apparition) de la coloration jaune due aux ions chromiques ⁽¹⁾, nous avons pensé qu'il devait en être

(1) ROBERT F. LE GUYON, *Comptes rendus Ac. des Sc.*, 1927, t. CXXXIV, p. 946.

aussi de même dans le cas de la précipitation des cations plomb par les anions chromiques. Nos prévisions ont été entièrement vérifiées par l'expérience.

Nous avons employé une liqueur de nitrate de plomb déci-normale, contenant par conséquent $1/10^e$ d'une demi-molécule, soit 16 g. 55 par litre, et une liqueur de chromate de potassium également décinormale,

Vol. de liqueur déci-normale de $(NO_3)_2 Pb$ employé	Pb introduit en g.	Vol. de liqueur théoriq. néces. pour sa précipitation	Vol. de liqueur effectivement employée pour sa précipitation totale	Pb trouvé en g.
10	0,1036	10	10	0,1036
5	0,0518	5	5	0,0518
2	0,02072	2	2	0,02072
1	0,01036	1	1	0,01036
0,5	0,00518	0,5	0,5	0,00518
Vol. de liqueur cinquantième normale de $(NO_3)_2 Pb$ employé				
1	0,002072	1	1	0,002072
Vol. de liqueur centième normale de $(NO_3)_2 Pb$ employé				
1	0,001036	1	1	0,001036

1 cm³ de chromate de potassium N/10 correspond à 0 g. 01655 de nitrate de plomb, et par conséquent précipite 0 g. 01036 de plomb.

L'absence de louche dans le liquide clair après centrifugation et l'apparition de la coloration jaune se correspondent exactement. Le virage est visible à une demi-goutte. Nous avons réuni dans le tableau précédent les expériences que nous avons faites sur des liqueurs se correspondant exactement. Les résultats sont absolument quantitatifs. Ils montrent que le principe de la centrifugo-volumétrie se trouve entièrement vérifié par l'expérience. Mais comme nous l'avons déjà fait valoir précédemment à propos du dosage du chlore, il ne faudrait pas conclure, du fait que l'erreur est ici égale à zéro, que dans les dosages faits avec des liqueurs ne se correspondant pas exactement (c'est-à-dire dans la pratique), l'erreur serait aussi égale à zéro. L'erreur serait très faible, mais elle existerait toujours, parce que la dernière goutte ou demi-goutte ajoutée pourrait ne pas correspondre exactement à la dernière trace de plomb restant à précipiter. Cette remarque s'applique, c'est tout à fait évident, à tous les dosages par centrifugo-volumétrie.

CHAPITRE IX

SUR LE DOSAGE PAR CENTRIFUGO-VOLUMÉTRIE DE CATIONS A L'ÉTAT D'HYDRATES OU DE SULFURES

Les applications du principe de la centrifugo-volumétrie ne se bornent pas aux exemples que nous avons choisis comme sujets d'expériences. Nous avons d'ailleurs donné dans deux tableaux la liste des anions et cations qui nous paraissaient susceptibles d'être dosés par centrifugo-volumétrie (voir 3^e partie, chapitre II). Cette liste n'est d'ailleurs qu'une simple énumération et n'a nullement la prétention

d'être complète. Elle n'implique pas que tous les anions ou cations classés dans ces tableaux *doivent* être dosés par centrifugo-volumétrie. Seule l'expérimentation permettra d'être fixé là-dessus. Telle réaction qui paraît être totale ne marche pas parce qu'en réalité la réaction n'est pas entièrement totale, sans addition d'un excès de réactif, ou parce que le coefficient de solubilité est trop grand. Telle autre réaction qui au contraire ne figure pas comme étant totale dans les ouvrages classiques d'analyse peut très bien être totale, pour la simple raison qu'on n'a jamais recherché si elle l'était.

Ces remarques faites, nous voulons envisager brièvement le cas des cations précipitables à l'état d'hydrates ou de sulfures.

A) *Hydrates*. — Les cations cuivriques donnent à *froid* avec la potasse ou la soude un précipité bleu d'hydroxyde cuivrique $\text{Cu}(\text{OH})^2$, qui, chauffé, passe à l'état d'oxyde brun-noir moins hydraté ou peut-être anhydre :



Dans la potasse ou la soude très concentrées, surtout à chaud, l'hydroxyde se redissout avec une coloration bleue.

Nous avons pensé qu'à froid avec des solutions alcalines très diluées, telles que des liqueurs de soude décimales, la précipitation de l'hydroxyde cuivrique se ferait quantitativement. Nous avons opéré avec une solution de sulfate de cuivre décimale contenant une demi-molécule-gramme de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ par litre, et une solution de soude décimale. 5 cm³ de liqueur cuivrique nécessitaient 4 cm³ 5 de soude. A la goutte suivante on n'observait plus de louche. Si l'on versait directement 5 cm³ de soude le précipité d'hydroxyde cuivrique prenait une teinte bleue foncée, tandis que celui obtenu par addition progressive de soude avait une couleur bleue pâle. Si l'on versait un plus grand excès de soude une partie du précipité, celle qui occupait la partie supérieure

dans le culot de centrifugation prenait une teinte brun-noir d'oxyde cuivrique. Une méthode de dosage par centrifugo-volumétrie n'était donc pas possible.

Ces essais montrent en outre que la précipitation de l'hydroxyde cuivrique variant avec la quantité de la liqueur alcaline, une méthode de dosage par centrifugo-volumétrie d'un cation à l'état d'hydroxyde n'est possible que dans une certaine limite.

Le cation magnésium est précipité quantitativement à l'état de $Mg(OH)^2$ par les hydroxydes de sodium ou de baryum, en l'absence de sels ammoniacaux. Cette réaction n'est pas quantitative avec l'ammoniaque et elle est limitée en présence de sels ammoniacaux.

B) *Sulfures*. — Beaucoup de cations sont précipitables à l'état de sulfures qui, en raison de leurs différents caractères de solubilité, ont permis d'établir une méthode de séparation des différents métaux, et qui jouent un rôle fondamental en chimie analytique.

Prenons par exemple le cas du zinc. Ce cation peut être dosé volumétriquement par précipitation à l'état de sulfure de zinc au moyen d'une solution titrée de sulfure de sodium (procédé Schaffner) ⁽¹⁾.

On dose le zinc par la mesure de la quantité de monosulfure de sodium employé pour sa précipitation dans une solution ammoniacale. La solution de sulfure de sodium ne doit contenir ni polysulfure, ni sulfhydrate de sulfure, et se prépare au moyen du monosulfure cristallisé $Na^2S, 9H^2O$. Mais comme les cristaux s'altèrent vite à l'air en formant du carbonate et de l'hyposulfite de soude on est obligé de titrer la liqueur de monosulfure par rapport à une solution titrée de sulfate de zinc cristallisé $SO^4Zn, 7H^2O$.

La solution de Na^2S s'altère rapidement à l'air même dans un flacon bouché à l'émeri non entièrement rempli, de sorte que l'on est obligé de retirer chaque jour la solution de

(1) SCHAFFNER, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1856, t. LXXIII, p. 410.

Na^2S . PROTHIÈRE et Melle REVAUD ⁽¹⁾ ont recommandé de recouvrir la solution d'une couche peu épaisse d'huile d'olive. Le flacon a deux ouvertures l'une au sommet et l'autre à la base. C'est par cette dernière qu'on prélève la solution de mono-sulfure, qui étant ainsi à l'abri de l'air conserverait son titre pendant plusieurs mois.

Le terme de la réaction de précipitation du zinc est difficile à bien saisir car on ne possède pas de bon indicateur. On en a pourtant proposé plusieurs. SCHAFFNER introduisait dans la solution ammoniacale quelques gouttes de perchlorure de fer, qui formaient des flocons flottants d'hydrate ferrique, de couleur ocreuse qui ne passaient au noir persistant que lorsqu'il ne restait plus de zinc en solution. BARRESWILL ⁽²⁾ introduisait des petits morceaux de porcelaine dégourdie imprégnée de chlorure ferrique. DEUS ⁽³⁾ employait un papier imprégné de chlorure de cobalt sur lequel une touche donne une auréole bleue pâle avec du sulfure de zinc, et une touche brune auréolée de noir avec le sulfure de sodium. KOPENHAGUE ⁽⁴⁾ préfère employer un papier imprégné de nitrate de cadmium qui prend une coloration jaune dès qu'on fait une touche en présence d'un excès de Na^2S .

La centrifugo-volumétrie permettrait de se passer d'indicateur, et, tout en étant d'une exécution aussi rapide que les autres procédés, permettrait sans doute d'établir une semi-microméthode.

Nous n'avons pas eu le temps d'expérimenter sur le dosage du zinc à l'état de ZnS par centrifugo-volumétrie, mais nous avons tenu à donner quelques détails sur le procédé Schaffner pour montrer, en raisonnant par analogie, quelles étaient les possibilités de dosages centrifugo-volumétriques de certains cations à l'état de sulfures.

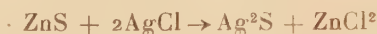
⁽¹⁾ PROTHIÈRE et Melle REVAUD, *Journ. Pharm. et Ch.*, 15 novembre 1902.

⁽²⁾ BARRESWILL, *Journ. de Pharmacie*, 1837, p. 431.

⁽³⁾ DEUS, *Zeit. f. analy. Chem.*, t. IX, p. 465.

⁽⁴⁾ R. KOPENHAGUE, *Ann. Chim. analy.*, 1911, p. 10,

La précipitation par l'acide sulfhydrique H^2S ne pourrait être utilisée que dans le cas de possibilités de titrage indirect, tels que pour le zinc le procédé MANN ⁽¹⁾ utilisant la réaction :

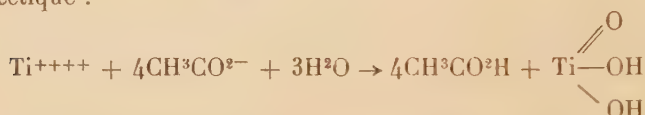


ou le procédé POUGET ⁽²⁾ utilisant la réaction :



Là encore la centrifugo-volumétrie permettrait de simplifier le mode opératoire.

C) *Réactions diverses.* — Le cation titanique est précipité quantitativement à l'état d'acide métatitanique, par l'anion acétique quand on opère à l'ébullition en milieu neutre ou acétique :



Il se produit d'abord une réaction intermédiaire instable, formant de l'acétate de titane, qui par suite d'une hydrolyse se transforme entièrement en acide métatitanique.

La centrifugo-volumétrie doit permettre un dosage volumétrique du titane.

(1) C. MANN, *Zeit. f. analy. Chem.*, 1879, t. XVIII, p. 162.

(2) I. POUGET, *C. R. Ac. des Sc.*, 1899, t. CXXIX, p. 45.

CONCLUSIONS

L'idée principale qui a dominé les recherches exposées dans cette thèse a été de faire progresser la *micro-analyse volumétrique*.

Désireux d'étudier l'élimination de l'acide phosphorique dans les urines cathétérisées j'ai été conduit à rechercher une méthode de dosage applicable à ce cas particulier. La faible quantité d'urine dont on dispose par cathétérisme m'a engagé vers les microméthodes.

Les microméthodes colorimétriques ou opacimétriques que j'ai essayées ne m'ont pas donné satisfaction et m'ont semblé assez peu précises. Le sens des couleurs est assez peu développé chez l'homme et à ce défaut général s'ajoute un coefficient d'erreur individuelle assez considérable qui se met nettement en évidence lorsqu'on fait faire le même dosage colorimétrique par plusieurs personnes.

Renonçant aux microméthodes colorimétriques il me restait à adopter des microméthodes gravimétriques ou à créer une microméthode volumétrique. J'ai d'abord préféré pour des raisons matérielles (je travaillais alors dans un laboratoire de clinique, à l'Hôpital d'Urologie) le principe d'une microméthode volumétrique. J'ai réussi à mettre au point une *semi-microméthode pour le titrage de l'acide phosphorique par le nitrate d'argent*, méthode que j'ai appliquée *aux urines cathétérisées*.

J'ai voulu ensuite voir un laboratoire microchimique. Au cours d'un voyage en Autriche j'ai visité le laboratoire du professeur FRIZ PREGL à Graz. J'ai été émerveillé par la précision de ses microméthodes d'analyse élémentaire. Les microméthodes gravimétriques de PREGL permettent de doser

le carbone, l'hydrogène, l'azote, les halogènes, le soufre, le phosphore. Elles ont fait leurs preuves et rendent de grands services en chimie organique ou biologique. Mais elles exigent des installations assez coûteuses qui sont actuellement peu répandues. De plus, comme toutes les méthodes gravimétriques, ces microméthodes sont assez longues et paraissent difficilement applicables dans les laboratoires de cliniques médicales. Enfin les microméthodes de PREGL n'ont trait qu'au dosage gravimétrique de quelques anions.

Les microméthodes gravimétriques des cations dont les dosages offrent un intérêt surtout en chimie biologique ont pour principe de faire entrer l'élément à doser dans une combinaison à poids moléculaire très élevé. Elles sont d'une exécution assez délicate et nécessitent souvent un temps fort long.

Ce sont toutes ces raisons qui m'ont engagé dans la voie de la *microanalyse volumétrique*. C'est ainsi que j'ai été conduit à établir quelques microméthodes volumétriques simples, précises et rapides, et à donner sous le nom de *centrifugo-volumétrie* un nouveau procédé général analytique permettant de faire des dosages volumétriques en utilisant toutes les réactions de précipitations totales pour lesquelles il n'existe pas d'indicateur coloré donnant le terme de la réaction. J'ai remédié à cette absence d'indicateur en employant la centrifugation pour rassembler le précipité de telle sorte que, dans le liquide clair, l'absence de précipité dû à une goutte de réactif précipitant indique le terme de la réaction. J'ai montré que le principe de la centrifugo-volumétrie s'applique particulièrement bien à la microanalyse volumétrique.

J'ai cherché à substituer la mesure d'un volume à une pesée chaque fois que cela m'a paru possible en macro ou en micro-analyse. Ceci m'a conduit à étudier des méthodes de titrage comportant un indicateur auquel on n'avait sans doute pas songé pour ces cas particuliers. Exemple : titrage des cations baryum ou plomb par les anions chromiques en présence de nitrate d'argent.

J'ai mis à profit une observation relative à la disparition de la coloration jaune due aux ions chromiques quand une solution titrée de chromate de potassium est précipitée par une solution d'un sel de baryum, de plomb ou d'argent de même titre : la fin de la réaction correspond exactement à la disparition dans le liquide clair de la coloration jaune due aux ions chromiques. J'ai basé sur cette observation un microtitrage des anions chromiques par les ions baryum, plomb et argent. J'ai aussi établi des microtitrages des cations baryum et plomb, basés sur la réaction inverse : la fin de la réaction correspond à l'apparition de la coloration jaune. J'ai combiné à ces modes opératoires le principe de la centrifugo-volumétrie et j'ai montré que la disparition ou l'apparition de la coloration jaune correspond exactement à l'absence de louche lorsqu'on atteint le terme de la réaction.

J'ai enfin appliqué le principe de la centrifugo-volumétrie à la transformation de méthodes gravimétriques en méthodes volumétriques. J'ai montré, par exemple, qu'au dosage pondéral de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryum peut être substitué un microdosage par centrifugo-volumétrie. L'excès de réactif précipitant qui serait nécessaire d'après la loi d'action de masse est, dans ce cas, d'un ordre de grandeur tel qu'il ne s'oppose nullement à l'application de la méthode.

En résumé, dans cette thèse :

1° J'ai essayé de mettre en lumière l'intérêt des *micro-méthodes volumétriques* dont j'ai donné plusieurs exemples.

2° J'ai énoncé sous le nom de *centrifugo-volumétrie* un procédé général analytique permettant de faire des titrages sans indicateur, procédé qui, seul, ou combiné avec l'apparition ou la disparition de la coloration due à des ions particulièrement colorés comme les anions chromiques, que ceux-ci soient réactif précipitant ou élément à doser, rend possible le microdosage volumétrique d'un certain nombre d'anions ou de cations.

BIBLIOGRAPHIE

(ALPHABÉTIQUE PAR NOMS D'AUTEURS)

- AUGER (V.). — *Les principes de l'analyse chimique*, Colin, éd. Paris, 1921, pp. 74-76.
- BANG (I.). — *Methoden zur microbestimmung einiger Blutestandteile*, Wiesbaden, 1916, I. F. Bergmann.
- BARRESWILL. — *Journ. de Pharmacie*, 1837, p. 431.
- BAUMANN (E.-J.). — On the estimation of organic phosphorus, *Journ. of biol. chem.*, 1924, LIX, pp. 667.
- BAXTER (G.-P.) and JONES (G.). — *Chem. news*, vol. CI, p. 161.
- BURY (F.). — Volumetric determination of phosphate in solution, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1922, XLI, p. 352.
- CARNOT (Ad.). — *C. R. Ac. des Sc.*, 1882, t. XCIV, p. 1313 et *Annales des Mines*, Sept. 1898.
- CARNOT (Ad.) et PROROMANT. — *C. R. Ac. des Sc.*, 1885, t. CI, p. 59.
- CHANCEL. — Cité d'après Ad. Carnot, *Traité d'analyses des substances minérales*, t. II, p. 519 et t. IV, p. 548.
- CHARPENTIER. — *Bull. Soc. Ingén. civils*, 1^{er} juillet 1870 et *Revue universelle de Liège*, 1873.
- COPAUX (H.). — Procédé rapide pour doser l'acide phosphorique, *C. R. Ac. des Sc.*, 1921, t. CLXXIII, p. 656 et *Bull. Soc. Chim. de France*, 1922, t. XXXI, p. 97.
- DAKIN. — *Zeit. f. analyt. Chem.*, 1900, t. XXIX, p. 273 et *Ann. Chim. analyt.*, 1900, p. 389.
- DARIC (J.). — Observations et expériences nouvelles sur le dosage rapide de l'acide phosphorique par la méthode de Mr. H. Copaux, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1924, t. XLV, 409.
- DENIGÈS (G.). — Réaction de coloration extrêmement sensible des phosphates et des arsénates, *C. R. Ac. des Sc.*, 1920, t. CLXXI, p. 802.
- DENIGÈS (G.). — *Annales Chim. analyt.*, 1921, p. 275.
- DENIGÈS (G.). — *C. R. Soc. biol.*, vol. LXXXIV, p. 875.
- DENIGÈS (G.). — Nouveaux réactifs extrêmement sensibles pour l'acide phosphorique et les phosphates, *Bull. Soc. Pharmacie de Bordeaux*, 1910, pp. 195-198.
- DENIGÈS (G.). — *Leçons d'analyse qualitative sur les éléments*

- métalloïdes et leurs principaux dérivés*, Maloine éd., 1920, p. 162.
- DEUS. — *Zeit. f. analy. Chem.*, t. IX, p. 465.
- FONTÈS (G.) et THIVOLLE (L.). — La molybdo-manganimétrie et ses applications. Nouvelle méthode de minéralisation totale, *Bull. Soc. Ch. biol.*, 1923, p. 783.
- GAY-LUSSAC. — *Introduction sur l'essai des matières d'argent par voie humide*, Paris, 1832.
- GOOCH and WEED. — *Am. J. Sci. (Sill.)*, 1908, t. XXVI, p. 85 et *Zeits. anorg. Chem.*, 1908, t. LIX, p. 4.
- GOOCH and BOSWORTH. — *Am. J. Sci. (Sill.)*, 1909, XXVII, 241 et *Zeits. anorg. Chem.*, 1909, t. LXII, p. 69.
- HOLLEMAN (A.-F.). — Volumetrische methode zur Bestimmung der Phosphorsaure, *Zeit. f. Analy. Chem.*, 1894, t. XXXIII, p. 185 et *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, 1892, t. XII, p. 1.
- KOLTOFF (I.-M.). — *Pharm. Weekblad*, 1922, t. LIX, p. 205, d'après *Chem.-abstr.*, 1922, t. XLIV, p. 1547.
- KOPENHAGUE (R.-K.). — *Ann. Chim. analy.*, 1911, p. 10.
- LAPICQUE (L.). — Procédé rapide pour le dosage du fer dans le sang, *Bull. Soc. Chim. de Paris*, 1889, t. II, p. 295.
- LAPICQUE (L.). — Origine française du procédé dit de Neumann. Incinération par l'acide sulfurique et l'acide nitrique, *C. R. Soc. biol.*, 1919, p. 92.
- LAUDAT (M.). — Le dosage du chlore dans le sérum sanguin et dans les liquides albumineux de l'organisme, *Journ. Pharm. et Chim.*, 1917, t. XVI, p. 168.
- LAURIE. — *Chem. news*, t. LXVIII, p. 211.
- LECOMTE (Ch.). — *De l'emploi de l'azotate d'uranium dans la recherche et le dosage de l'acide phosphorique et des phosphates*, Rigoux, éd., Paris, 1853, 55 pages.
- LE GUYON (R.-F.). — Phosphates urinaires, in 7^e série des *Travaux annuels de l'Hôpital d'Urologie*, Paris, Baillièrre et Cie éd., 1925, pp. 162-186.
- LE GUYON (R.-F.). — Méthode de dosage simultané des chlorures et des phosphates dans les urines cathétérisées, 7^e série des *Trav. ann. Hôpit. Urologie*, Paris, Baillièrre éd., 1925, pp. 176-177.
- LE GUYON (R.-F.) et MAY (R.-M.). — Méthode rapide pour le dosage des phosphates, *Bull. Soc. Chim. de France*, 1925, t. XXXVII, p. 1291.
- LE GUYON (R.-F.). — Semi-microméthode pour le titrage de l'acide ortho-phosphorique. Application aux urines cathétérisées, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1927, t. IX, p. 61.
- LE GUYON (R.-F.). — Toxicité de quelques alcaloïdes pour la roussette. Taux des chlorures avant et après injection, *C. R. Ac. des Sc.*, 1925, t. CLXXXI, p. 820.

- LE GUYON (R.-F.). — Titration des ions baryum, *Bull. Soc. Chim. de France*, 1927, t. XLI-XLII, p. 99.
- LE GUYON (R.-F.). — Sur le titrage des ions chromiques par le nitrate d'argent, *Bull. Soc. Chim. de France*, 1927 (sous presse).
- LE GUYON (R.-F.). — Microtitrage des ions chromiques et baryum basé respectivement sur la disparition ou l'apparition de la coloration jaune due aux ions chromiques, *C. R. Ac. des Sc.*, 1927, t. CLXXXIV, p. 945.
- LE GUYON (R.-F.). — Nouveau procédé général analytique : la centrifugo-volumétrie, *C. R. Ac. des Sc.*, 1926, t. CLXXXIII, p. 361.
- LE GUYON (R.-F.). — Microtitrage des anions sulfuriques et des cations baryum par centrifugo-volumétrie, *Bull. Soc. Chim. de France*, 1927 (sous presse).
- LIEBERMANN (P. von). — Eine methode zur quantitativen bestimmung der phosphorsäure in Harne und Alkaliphosphatlosung, *Bioch. Zeits.*, 1909, t. XVIII, p. 44.
- MACHEBŒUF (M.). — Recherche sur les composés phosphorés du sang normal, *Thèse médecine*, Paris, 1927.
- MALOT (Ch.). — *Bull. Soc. Elèves Ecole des Mines*, 1887, p. 31.
- MANN (C.) — *Zeits. f. analy. Chem.*, 1879, t. XVIII, p. 162.
- MILLON. — Nouveau moyen de détruire la matière organique et d'en isoler la partie minérale, *C. R. Ac. des Sc.*, 1864, t. LIX, p. 195.
- MOHR (F.). — *Traité d'analyse chimique par la méthode des liqueurs titrées*, revue par Classen, 3^e éd. franç. trad. de la 6^e éd. allem., Paris, Savy, éd., 1888, p. 369.
- NEUMANN (A.). — Einfache Veraschungsmethode (Säuregemisch-Veraschung) und vereinfachte Bestimmungen von Eisen, Phosphorsäure, Salzsäure und anderen Aschenbestandtheilen unter Benutzung dieser Säuregemisch-Veraschung, *Zeit. physiol. Chem.*, 1922, t. XXXVII, p. 115.
- NICLOUX (M.). — Microdosage du carbone. Applications, *C. R. Ac. des Sc.*, 1927, t. CLXXXIV, p. 890.
- PERROT (E.). — Dosage de l'acide phosphorique par les liqueurs titrées, *C. R. Ac. des Sc.*, 1881, t. XCIII, p. 495.
- PINCUS. — Massanalytische Bestimmung der phosphorsäure durch essigsäures Uranoxyd, *Journ. f. prak. Chem.*, 1859, t. LXXVI, p. 104.
- POUGET (I.). — *C. R. Ac. des Sc.*, t. CXXIX, p. 45.
- PREGL (Fritz). — *La micro-analyse organique quantitative*, trad. franç. de la 2^e éd. allem., par G. Welter, Paris, 1923, Presses Universitaires, éd.
- PROTHIÈRE et Mlle REVAUD — *Journ. Pharm. et Chim.*, 15 novembre 1902.

- RICHTER. — *Chem. Ztg.*, 1881, t. V, p. 1851 et *Z. analy. Chem.*, 1882, t. XXI, p. 269.
- ROSIN (J.). — A volumetric estimation of phosphoric acid, *Journ. Am. Chem. soc.*, 1911, t. XXXIII, p. 1099.
- SCHAEFFNER. — *Journ. f. prak. Chem.*, 1856, t. LXXIII, p. 410.
- SCHMITZ. — *Zeitsch. f. analy. Chem.*, 1906, p. 512.
- SCHWARTS (H.). — *Dingler polyt. Journ.*, t. CLXIX, p. 284.
- SORENSEN (Margrethe). — On the determination of small quantities of phosphorus in proteins, *C. R. des trav. du labo-Carlsberg*, 1925, vol. XV, n° 10, pp. 1-6.
- SUTU (Z.). — *Thèse doct. Pharmacie*, Paris, 1926, p. 59.
- TANN. — *Chem. news*, t. XXIV, p. 148.
- TREADWELL. — *Manuel Chim. analy.*, 2^e éd. franç. revue par Boll, Paris, Dunod, éd., t. I, p. 408.
- VLADESCO (R.). — Adaptation de la méth. de Copaux au dosage des phosphates urinaires, *C. R. Soc. biol.*, 1924, t. XCI, p. 514.
- VOGEL (J.). — Untersuchungen über die Rubidium (Caesium). Silber-Gold-Halogenide, *Monatsheften für Chemie*, 1926, t. XLVI, p. 266.
- VOLHARD. — *Journ. f. prak. Chem.* (Neue Folge), 1874, t. IX, p. 217.
- WILKIE (J.-M.). — The determination of phosphoric acid by means of standard silver nitrate, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1910, t. XXIX, p. 794.
-

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

	Pages
a) <i>Origine de ce travail</i>	1
b) <i>L'idée de cette thèse</i>	2
c) <i>La microchimie</i>	4
d) <i>Méthodes microchimiques</i> ,	5

DEUXIÈME PARTIE

QUELQUES NOUVELLES MÉTHODES DE DOSAGE VOLUMÉTRIQUES

PAR PRÉCIPITATION.

LEUR APPLICATION EN MICRO-ANALYSE

<i>Méthodes directes, méthodes par différence et méthodes indirectes</i>	8
--	---

CHAPITRE PREMIER. — *Titrage de l'acide phosphorique par le nitrate d'argent*

Principe	10
Historique	12
Méthode de Rosin	14
Procédé personnel	17
Mode opératoire.	17

CHAPITRE II. — *Transformation de la méthode précé- dente en semi-microméthode Application aux uri- nes cathétérisées*

Paragraphe premier. — <i>Destruction de la matière orga- nique de l'urine</i>	19
Paragraphe II. — <i>Neutralisation.</i>	23
Paragraphe III. — <i>Dosage proprement dit.</i>	26
Influence de la quantité d'acétate de sodium	26
Mode opératoire	31
Cas où les ions chlore se trouvent en même temps que les ions phosphoriques	32

	Pages
Sensibilité de la méthode.	33
Semi-microméthode ou microméthode?	35
Comparaison des résultats obtenus sur l'urine avec la méthode au nitrate d'urane, la méthode de Copaux et notre méthode	35
Conclusion	37
CHAPITRE III. — <i>Sur la précipitation de l'acide phos- phorique par différents cations et les possibilités de dosage.</i>	38
CHAPITRE IV. — <i>Titrage des cations baryum.</i>	41
Principe.	41
CHAPITRE V. — <i>Sur le titrage des ions chromiques par le nitrate d'argent.</i>	45
Principe	46
Mode opératoire.	47
CHAPITRE VI. — <i>Microtitrages des ions chromiques et baryum basés respectivement sur l'apparition ou la disparition de la coloration jaune due aux ions chro- miques.</i>	48
Mode opératoire.	49
CHAPITRE VII. — <i>Cas général du dosage des cations précipitables par les ions chromiques.</i>	50
La « coloro-volumétrie »	51
CHAPITRE VIII. — <i>Titrage des cations plomb.</i>	52

TROISIÈME PARTIE

LA CENTRIFUGO-VOLUMÉTRIE

CHAPITRE PREMIER. — <i>Nouveau procédé général analy- tique : la centrifugo-volumétrie.</i>	54
CHAPITRE II. — <i>Anions et cations pouvant être dosés par centrifugo-volumétrie.</i>	58
CHAPITRE III. — <i>Titrage des anions orthophosphoriques par centrifugo-volumétrie. Absence d'indicateur. Origine de la centrifugo-volumétrie.</i>	61
CHAPITRE IV. — <i>Microdosage des anions chlore et des cations argent par centrifugo-volumétrie.</i>	63

	Pages
CHAPITRE V. — <i>Titrage des anions chromiques et des cations argent par centrifugo-volumétrie</i>	66
<i>Procédé par disparition de la coloration jaune des ions chromiques combiné à la centrifugo-volumétrie</i>	67
CHAPITRE VI. — <i>Microtitrage par centrifugo-volumétrie des anions chromiques et des cations baryum. Association de la centrifugo-volumétrie à ce que nous avons appelé la « coloro-volumétrie »</i>	68
CHAPITRE VII. — <i>Microdosage des anions sulfurique et des cations baryum par centrifugo-volumétrie.</i>	70
<i>Résultats expérimentaux</i>	71
CHAPITRE VIII. — <i>Microtitrage des cations plomb et des anions chromiques par centrifugo-volumétrie et par disparition ou apparition de la coloration jaune due aux ions chromiques.</i>	74
CHAPITRE IX. — <i>Sur le dosage par centrifugo-volumétrie de cations à l'état d'hydrates ou de sulfures.</i>	76
CONCLUSIONS.	81
Bibliographie	84
Table des matières	88

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Stabilité de la réaction (pH)
des solutions aqueuses et du sang en particulier.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 14 Mai 1927.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

